

ACADÉMIE DES SCIENCES

SÉANCE DU LUNDI 29 JUIN 1908.

PRÉSIDENTE DE M. BOUCHARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** présente un Ouvrage de M. A. LACROIX ayant pour titre : *La Montagne Pelée après ses éruptions, avec observations sur les éruptions du Vésuve en 79 et en 1906*, publié par l'Académie des Sciences.

ASTRONOMIE. — *Observation de l'éclipse partielle de Soleil du 28 juin 1908 à l'Observatoire de Paris par divers observateurs. Note de M. B. BAILLAUD.*

L'observation de l'éclipse a été faite aux deux équatoriaux des tours de l'Est et de l'Ouest, au grand équatorial coudé et à l'équatorial photographique. MM. Bigourdan et Schaumasse ont noté les heures du second contact à l'équatorial de l'Ouest et à son chercheur; M. Chatelu a observé les deux contacts à l'équatorial de l'Est et M. Popoff le second à son chercheur; M. Puiseux a aussi noté les instants des deux contacts.

Voici les résultats obtenus, très voisins des indications de la *Connaissance des Temps* :

Instruments.	Observateurs.	Premier contact.	Second contact.
Éq. de l'Ouest....	Bigourdan.		^h 6. ^m 18. ^s 55
Chercheur.....	Schaumasse.		6.18.55
Éq. de l'Est.....	Chatelu.	^h 5. ^m 23. 23	6.19. 7
Chercheur.....	Popoff.		6.18.52
Grand coudé.....	Puiseux.	5.23.28	6.18.57

L'équatorial de l'Ouest avait été diaphragmé par le diaphragme en spirale proposé pour le passage de Mercure; l'équatorial de l'Est avait été diaphragmé à 13^{cm},5, son chercheur à 6^{cm},5; le grand coudé l'avait été à 24^{cm} par un diaphragme circulaire.

M. Puiseux signale que le bord du Soleil était excessivement agité au moment du premier contact et que ce contact a été sans doute observé par lui 7 à 8 secondes trop tard. Les ondulations du bord, amples et rapides, avec production de filaments lumineux, avaient une direction parfaitement déterminée, la même en deux points diamétralement opposés de l'image.

Il a noté que la frange jaune, due à l'emploi d'un objectif photographique achromatisé pour la raie G, était constamment plus large sur la partie échancrée du bord du Soleil que sur la partie libre. Plusieurs clichés ont été pris, entre les deux contacts, sans interposition de verres colorés. Un examen minutieux montrera si ces clichés révèlent une différence analogue.

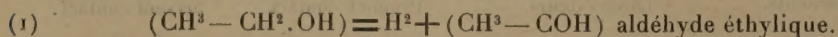
Outre l'observation des instants des contacts, M. Bigourdan a pris des mesures de la longueur de la corde commune aux deux disques; ces mesures ont été assez difficiles, surtout vers le maximum de la corde qui a atteint environ 13 minutes. M. Bigourdan a lu aussi les angles de position correspondants.

M. Jules Baillaud a fait à l'équatorial photographique une vingtaine de clichés, pendant toute la durée de l'éclipse, sur des plaques avec réseau.

Tous les clichés seront mesurés et discutés et les instants des contacts seront déduits de ces mesures, ainsi que des cordes mesurées par M. Bigourdan.

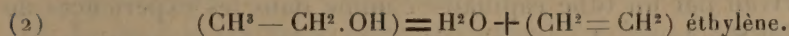
CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition des alcools sous l'influence catalytique de la braise.* Note de M. GEORGES LEMOINE.

On sait, d'après les belles expériences de MM. Sabatier et Senderens, que, sous l'influence catalytique du cuivre réduit, les alcools, vers 250°-300°, se dédoublent par *déshydrogénation* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 738, 921, 983). Par exemple, avec l'alcool éthylique, on a :



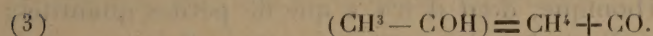
M. l'abbé Senderens a montré (*Comptes rendus*, 18 février 1907, p. 381) que, avec le noir animal purifié par l'acide chlorhydrique, c'est surtout une décomposition par *déshydratation* qui se produit; il a reconnu qu'il en est de

même avec les phosphates, avec le phosphore rouge, avec la silice ou l'alumine déshydratées par une calcination modérée (*Comptes rendus*, 21 mai 1907 et 20 janvier 1908) :

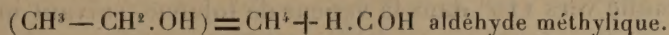


En même temps, d'autres réactions, qu'on peut considérer comme secondaires, peuvent se produire.

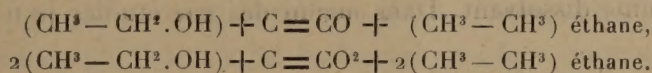
L'aldéhyde éthylique provenant de la déshydratation peut se décomposer en méthane et oxyde de carbone à volumes égaux :



L'alcool peut se dédoubler en donnant des corps contenant 1 atome de carbone en moins, aldéhyde méthylique et méthane :



D'autre part, le carbone, au lieu d'exercer simplement une influence catalytique, peut intervenir activement :



Avec les autres alcools, les réactions sont semblables en remplaçant CH^3 par un autre radical alcoolique.

En prenant comme catalyseur non plus du noir animal purifié par les acides, mais de la braise de boulanger préalablement calcinée au rouge, la décomposition catalytique des alcools se fait en bonne partie par *déshydrogénation*. J'avais déjà, pour prendre date, indiqué cette observation au moment où M. Senderens a publié son travail sur l'action du noir animal (*Comptes rendus*, 18 février 1907, p. 357). Voici l'ensemble des expériences que j'ai faites depuis cette époque.

Mode d'expérience. — La braise de boulanger (contenant 2 pour 100 de cendres), après avoir été chauffée au rouge (¹), était introduite dans un tube de verre de Bohême chauffé électriquement (ruban de ferro-nickel ayant $\frac{4}{10}$ de millimètre d'épaisseur). On pouvait ainsi, en faisant varier la résistance, atteindre et maintenir à volonté la température où la décomposition paraîs-

(¹) D'après des comparaisons faites en chauffant la braise au rouge sombre ou au rouge blanc, il ne semble pas que la température de cette calcination préalable ait grande influence sur l'activité du catalyseur.

sait suffisante (de 0^l,50 à 1^l,0 de gaz par heure). On employait un thermomètre à mercure spécial de Baudin allant à 460°, placé au contact de la braise. La température de la réaction est ainsi définie d'une manière très suffisante.

L'alcool arrivait par un tube capillaire comme dans les expériences de MM. Sabatier et Senderens. Les vapeurs étaient condensées par un serpentín maintenu vers - 10°. Les gaz étaient recueillis sur l'eau.

Le liquide condensé contient de l'alcool inaltéré, mais il possède toujours les propriétés fortement réductrices des aldéhydes.

Les gaz étaient analysés en employant comme absorbants successifs : la potasse, pour l'acide carbonique, dont il n'y a que de petites quantités; l'acide pyrogallique, pour l'oxygène des petites quantités d'air restant; le brome, pour les hydrocarbures éthyléniques; le chlorure cuivreux, pour l'oxyde de carbone. L'hydrogène libre était dosé dans le résidu par l'oxyde d'argent chauffé vers 110° dans la vapeur de toluène, suivant une méthode due à M. A. Colson (*Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 330). Il ne restait plus alors que les hydrocarbures forméniques. On peut en rechercher la nature par une analyse eudiométrique et par l'alcool employé, en quantité connue, comme dissolvant. Dans aucun des gaz étudiés je n'ai rencontré d'acétylène.

Les hydrocarbures forméniques peuvent, comme on l'a vu tout à l'heure, avoir différentes origines, mais le but des expériences actuelles est surtout de savoir si le dédoublement primordial de l'alcool se fait par déshydrogénation (1) ou par déshydratation (2) : les déterminations les plus importantes sont donc celles de l'hydrogène par l'oxyde d'argent et des hydrocarbures éthyléniques par le brome.

Les résultats des diverses absorptions successives sont ramenés par le calcul au gaz primitif.

Alcool méthylique. — Expérience vers 440°; à 350° la réaction est insignifiante. En l'absence de braise, à 440° on n'a pour ainsi dire pas de gaz.

I. Le liquide condensé réduit fortement l'azotate d'argent ammoniacal. La réaction basée sur l'emploi de la diméthylaniline (M. TRILLAT, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 891) indique nettement l'aldéhyde méthylique.

II. Les gaz dégagés contiennent une proportion d'hydrogène plus forte qu'avec les autres alcools, et il n'y a presque pas d'éthylène :

Potasse.	Acide pyro- gallique.	Azote en résultant.	Brome.	Chlorure cuivreux.	Oxyde d'argent.	Hydrocarbures forméniques.
4,8	1,0	3,8	1,9	14,2	53,2	21,1

Une autre expérience a donné des résultats semblables, et les hydrocarbures forméniques y semblaient formés surtout de méthane d'après l'analyse eudiométrique.

Alcool éthylique (1). — Expériences entre 375° et 385°.

I. Le liquide condensé réduit fortement l'azotate d'argent ammoniacal. Dans l'une des expériences, une distillation fractionnée a donné pour température d'ébullition de la première portion 21°-22°; l'aldéhyde éthylique bout à 21°.

II. Dans les gaz dégagés, la proportion d'hydrogène a varié suivant les expériences, mais elle est toujours importante :

	Potasse.	Acide pyro- gallique.	Azote en résultant.	Brome.	Chlorure cuivreux.	Oxyde d'argent.	Hydro- carbures forméniques.
A	1,1	1,0	3,8	7,3	7,1	42,3	37,4
B	2,4	1,0	3,8	39,5	12,2	17,7	23,4

On a déterminé l'absorption par l'alcool absolu au moyen d'une pipette Salet, sur le gaz ayant subi successivement l'action de la potasse, de l'acide pyrogallique, du brome et du chlorure cuivreux, c'est-à-dire ne contenant plus que l'hydrogène, l'azote et les hydrocarbures forméniques.

Gaz A. — 17^{cm³},0 avec 19^{cm³},7 d'alcool ont laissé 14^{cm³},5 de gaz.

Gaz B. — 17^{cm³},7 avec 17^{cm³},2 d'alcool ont laissé 14^{cm³},5 de gaz.

Ces expériences, sans être pleinement satisfaisantes, indiquent, tous calculs faits, une forte proportion de méthane CH⁴ dans les hydrocarbures forméniques (coefficient d'absorption 0,5 pour CH⁴ : l'hydrogène et l'azote sont considérés comme insolubles).

Alcool propylique normal (bouillant à 97°). — Expérience vers 380°.

I. Le liquide condensé réduit fortement l'azotate d'argent ammoniacal. Il recoloré la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

(1) M. Ehrenfeld (*Journal für praktische Chemie*, t. LXVII, 1903, p. 49) a déjà examiné l'action du charbon de bois (*ausgeglühte Holzkohle*) sur les vapeurs d'alcool éthylique à une température inférieure au rouge sombre, mais sans définir autrement cette température qui probablement était plus élevée dans ses expériences que dans les miennes. La moyenne des trois analyses lui a donné :

Acide carbonique.	Éthylène.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.	Éthane.
4,9	5,8	14,2	46,0	28,9

II. Dans le gaz dégagé, l'hydrogène domine nettement :

Potasse.	Acide pyro- gallique.	Azote en résultant.	Acide sulfurique.	Brome.	Chlorure cuivreux.	Oxyde d'argent.	Hydrocarbures forméniques.
2,3	1,8	6,8	4,0	16,0	12,6	34,0	22,5
				20,0			

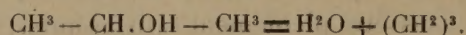
Différentes analyses des hydrocarbures forméniques y indiquent une proportion importante d'éthane.

Alcool isopropylique (bouillant à 83°). — Expérience vers 380°.

La réaction est très différente de celle de l'alcool propylique normal, car le gaz dégagé ne contient que 5 pour 100 d'hydrogène et au contraire il y a 71 pour 100 d'hydrocarbures éthyléniques :

Potasse.	Acide pyrogallique.	Azote en résultant.	Brome.	Chlorure cuivreux.	Oxyde d'argent.	Hydrocarbures forméniques.
1,3	zéro	zéro	71,4	4,4	5,4	17,5

L'absorption par le brome est d'une lenteur extrême : il a fallu le renouveler plus de 20 fois pour qu'elle soit complète. On peut en conclure que la plus grande partie des hydrocarbures éthyléniques est à l'état de triméthylène, donné par la réaction



Ce triméthylène est mêlé à du propylène, car le permanganate de potasse à froid absorbe de 15 à 20 pour 100 du gaz et l'acide sulfurique concentré, des quantités analogues.

Alcool isobutylique (alcool primaire non normal, bouillant vers 110°, au lieu de 108°,5 indiqué pour un produit tout à fait pur). — Expérience vers 350°.

I. Le liquide condensé réduit fortement l'azotate d'argent ammoniacal. Avec un appareil à distillation fractionnée, il commence à distiller à 60°; la température admise pour l'aldéhyde butylique est 61°. Le produit de cette distillation forme, avec le bisulfite de soude, une combinaison cristalline.

II. Dans le gaz dégagé, l'hydrogène domine tout à fait sur les hydrocarbures éthyléniques, mais il y a une forte proportion d'hydrocarbures forméniques, ce qui se conçoit, car, à mesure qu'on remonte dans la série des homologues, les aldéhydes deviennent plus facilement décompo-

sables :

Potasse.	Acide pyrogallique.	Azote en résultant.	Brome (¹).	Chlorure cuivreux.	Oxyde d'argent.	Hydrocarbures forméniques.
zéro	zéro	zéro	8,8	19,8	26,5	44,9

Les hydrocarbures forméniques paraissent surtout formés de propane, d'après l'équation (3).

Alcool amylique (bouillant à 132° : on admet pour l'alcool primaire normal pur 137°). — Expérience vers 430°.

Ici encore, l'hydrogène domine : il y a très peu d'hydrocarbures éthyléniques, ce qui est probablement corrélatif de la facile décomposition de l'aldéhyde : d'ailleurs l'amylène doit se condenser en grande partie.

Potasse.	Acide pyrogallique.	Azote en résultant.	Brome.	Chlorure cuivreux.	Oxyde d'argent.	Hydrocarbures forméniques.
2,0	zéro	zéro	3,0	7,6	44,0	43,4

Comparaison de divers charbons. — De ces expériences faites avec de la braise de boulanger, je rapproche la suivante faite avec du charbon de bois de bourdaine, que je dois à l'obligeance de M. Vieille. En employant l'alcool éthylique, il faut une température un peu plus élevée, 435° environ, mais les résultats sont analogues :

Potasse.	Acide pyrogallique.	Azote correspondant.	Brome.	Chlorure cuivreux.	Oxyde d'argent.	Hydrocarbures forméniques.
4,4	0,9	3,4	27,2	15,5	24,1	24,5

Les hydrocarbures forméniques contiennent surtout du méthane (à la fois d'après une expérience d'absorption par l'alcool et d'après une analyse eudiométrique).

Avec le charbon de sucre, il faut une température plus élevée qu'avec la braise, environ 440°, mais les résultats sont encore analogues, comme le montre l'analyse suivante que M. l'abbé Senderens a bien voulu me communiquer :

Acide carbonique.	Éthylène.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.	Hydrocarbure forménique (éthane).
4	4,8	28,4	28,5	34,0

(¹) Sur cette quantité totale d'hydrocarbures forméniques, il y a 6,0 absorbable par l'acide sulfurique concentré; d'autre part, un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique et 1 volume d'eau absorbe 2,9 pour 100 (isobutylène).

Avec le graphite, d'après M. Ipatief (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXII, 1904, p. 843), il n'y a aucune action catalytique.

Abaissement de la température de décomposition dû au catalyseur. — On peut, d'après les données précédentes, essayer de comparer les températures de décomposition des alcools, suivant qu'elle s'accomplit sous l'influence de la chaleur seule ou en présence de la braise (en prenant pour cette dernière température celle qui, dans mes expériences, correspond à un dégagement d'environ 0^l,50 par heure; en augmentant la température, on a un dégagement plus rapide) :

	Alcools :				
	méthylique.	éthylique.	propylique normal.	iso-propylique.	iso-butylique.
Chaleur seule . . .	900° (Ipatief)	> 500° (Berthelot)	> 500° (Senderens)	> 400° (Senderens)	rien à 430°
Avec braise	440°	375°-385°	380°	380°	350°
Charbon de sucre.	»	440°-450°	»	»	»

On peut remarquer que l'alcool méthylique qui, parmi tous les alcools, se décompose le plus difficilement sous l'influence de la chaleur seule, est aussi celui qui exige une température plus élevée pour se dédoubler sous l'influence du catalyseur.

Résumé. — L'ensemble de ces expériences montre que, par l'action de présence de la braise, la décomposition des alcools en vapeurs se fait pour une proportion importante, par *déshydrogénation*, au lieu de se faire presque exclusivement par *déshydratation*, comme avec le noir animal purifié : il n'y a d'exception que pour l'alcool isopropylique, qui se distingue sous ce rapport de l'alcool propylique normal.

Cette différence avec ce qui se passe pour le noir animal montre bien l'extrême mobilité des édifices moléculaires formés par les corps organiques : des influences très minimes peuvent déterminer des transformations différentes, et elles peuvent même se produire simultanément en différentes proportions.

Les faits observés vérifient d'ailleurs cette loi générale que le rôle des catalyseurs est surtout d'*abaisser la température des transformations chimiques* : c'est à cette conclusion qu'avaient déjà conduit autrefois mes recherches sur la décomposition de l'acide iodhydrique.

MINÉRALOGIE. — *Sur une nouvelle espèce minérale et sur les minéraux qu'elle accompagne dans les gisements tourmalinifères de Madagascar.*

Note de M. A. LACROIX.

Depuis l'époque déjà lointaine à laquelle, pour la première fois, j'ai appelé l'attention ⁽¹⁾ sur l'existence de la tourmaline lithique au mont Bity, d'après des échantillons donnés au Muséum par notre confrère M. A. Grandidier et par M. Villiaume, d'actives prospections, couronnées de succès, ont été faites dans ce massif montagneux, ainsi que dans diverses parties des provinces de Vakinankaratra ⁽²⁾, d'Ambositra et de Fianarantsoa.

On peut dès à présent considérer cette portion de la Grande Ile comme renfermant quelques-uns des plus remarquables gisements connus des minéraux des druses de pegmatites. Plusieurs d'entre eux, d'ailleurs, n'ont pas un intérêt exclusivement scientifique et sont exploités pour les pierres précieuses (tourmaline, béryl, etc.).

Grâce à l'obligeance et à la générosité de diverses personnes et en particulier de MM. Baret, Fürst et Mouneyres, la collection minéralogique du Muséum possède une grande quantité d'échantillons (accompagnés de renseignements) provenant de ces gisements intéressants. Je me propose de décrire ici une espèce minérale nouvelle que j'y ai rencontrée, et de fournir quelques notions sommaires sur les principaux minéraux qui l'accompagnent, renvoyant pour plus de détails à un Mémoire qui va paraître prochainement dans le *Bulletin de la Société française de Minéralogie*.

Le gisement où a été rencontré ce minéral est Maharitra, situé dans la vallée de la Sahatany (affluent de gauche de la Manandona), qui longe le pied occidental du mont Bity. La région est constituée par une alternance de calcaires marmoréens, de schistes micacés et de quartzites d'âge indéterminé, au milieu desquels se trouvent de nombreux filons de pegmatite et de quartz, offrant l'orientation générale, Nord-Sud, de la série sédimentaire métamorphisée; à leur contact, les calcaires se chargent de trémolite, de

⁽¹⁾ *Bull. Muséum d'Histoire naturelle*, t. V, 1889, p. 318. C'est probablement de la même région que proviennent les cristaux que j'ai décrits en 1893 (*Minéralogie France et Colonies*, t. I, p. 104) comme provenant de Madagascar, mais sans indication plus précise de gisement.

⁽²⁾ Les gisements reconnus se rencontrent dans un rayon d'environ 50^{km} à partir d'Antsirabé, localité au sud de laquelle se trouve le mont Bity.

diopside, etc. D'après les renseignements que m'a communiqués M. Tirlet, ces filons de pegmatites peuvent atteindre 30^m d'épaisseur; ils sont constitués par des roches à grands éléments de quartz (quelquefois d'un beau rose), de microcline [souvent vert (amazonite)], d'albite, de tourmaline lithique de couleur généralement foncée, de lépidolite (lames violacées, atteignant 15^{cm} de diamètre), avec de nombreux minéraux accessoires : béryl ⁽¹⁾ (gros prismes blancs, verts ou bleus, pierreux, mais présentant souvent des parties transparentes qui peuvent être taillées), grenats (gros-sulaire jaune orangé, de la variété essonite, localement transparent; almandin), apatite, etc. Tous les gisements similaires de Madagascar se trouvent dans les mêmes conditions géologiques et renferment plus ou moins les mêmes minéraux. Je citerai seulement l'un d'eux, celui d'Antondrokomby, situé sur la rive gauche de la Manandona, au sud du mont Bity, parce qu'il fournit en outre un minéral qui n'a pas été trouvé encore à Maharitra, le triphane, en gros cristaux limpides, soit incolores, soit violets (kunzite) ⁽²⁾.

La caractéristique de ces pegmatites consiste dans l'abondance de grandes cavités géodiques, tapissées par des cristaux des minéraux constitutifs de la roche et en particulier de feldspaths, de quartz enfumé et de tourmaline lithique, qui est l'objet principal des recherches pratiques.

Ces cristaux de tourmaline ont souvent plusieurs centimètres de longueur et peuvent atteindre d'énormes dimensions, tel l'un d'eux (rubellite transparente), provenant d'Antondrokomby, qui pesait 5^{kg}, 840. Petits ou gros sont généralement pauvres en formes; il n'y a guère que ceux d'un rouge très foncé (rubellite) dans lesquels les faces de la zone verticale [e^2 (10 $\bar{1}$ 0) dominant et d^1 (11 $\bar{2}$ 0)] soient relativement nettes; le plus souvent cette zone est cylindroïde et très cannelée. Le sommet libre, pointant dans la géode, est presque toujours le pôle antilogue, terminé par e^1 (02 $\bar{1}$ 1), quelquefois accompagné de $e^{\frac{1}{2}}$ (01 $\bar{1}$ 1). Quand exceptionnellement les cristaux sont bipyramidés (rubellite), le pôle analogue est constitué par p (10 $\bar{1}$ 1) et e^1 . Ces cristaux sont parfois très déformés par aplatissement suivant une face prismatique et développement exagéré d'une face du sommet ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Les cristaux de béryl abondent aussi dans les filons de quartz.

⁽²⁾ J'ai signalé depuis longtemps ce minéral à Madagascar (*Minéralogie France et Colonies*, t. II, 1895, p. 618, et *Madagascar au XX^e siècle*, 1902, p. 94), mais en cristaux dont la provenance exacte n'était pas connue; ils proviennent très probablement des gisements qui nous occupent ici.

⁽³⁾ Dans quelques gisements il existe parfois d'autres formes : a^1 (0001), b^1 (01 $\bar{1}$ 2), e_2 (12 $\bar{3}$ 2), e_1 (13 $\bar{4}$ 1), etc.

Ces tourmalines présentent d'extrêmes variations de couleur, non seulement dans les individus provenant d'un même gisement, mais dans un même cristal. Il n'y a guère que ceux de rubellite rouge rubis foncé, dont la couleur soit parfaitement homogène. Le plus souvent, un même cristal présente deux ou plusieurs couleurs : rouge (du rouge rubis au rose le plus pâle), jaune, orangée, verte, bleue, grise ou même presque incolore. Ces variations de coloration, fort intéressantes au point de vue minéralogique, rendent souvent de belles pierres inutilisables pour la joaillerie ⁽¹⁾; elles sont soumises d'ailleurs à quelques règles; on distingue en effet les cas principaux suivants :

1° Zones concentriques parallèles à l'axe vertical; le cristal, dont par exemple le centre est rouge foncé homogène, est entouré par une enveloppe extérieure jaune ou verte. Ces zones peuvent être plus nombreuses.

2° Le cristal est divisé en secteurs triangulaires, en rapport avec des rhomboédres extérieurs, actuels ou transitoires; chaque secteur est lui-même formé par l'alternance de bandes diversement colorées (roses et vertes par exemple) correspondant dans leur disposition avec les bandes similaires des secteurs voisins.

3° La coloration peut être disposée d'une façon dissymétrique aux deux extrémités du cristal; un des cas les plus fréquents est celui dans lequel le pôle antilogue, terminé par e' , est vert et le pôle analogue, par lequel le cristal est fixé sur sa gangue, rose.

Les tourmalines lithiques de Madagascar ne sont jamais que localement uniaxes; l'uniaxie n'est acquise que par des entre-croisements de plages biaxes, dans lesquelles l'écartement des axes peut être relativement assez grand.

Dans les géodes, il existe fréquemment plusieurs générations de tourmaline; la plus récente consiste en aiguilles d'un rose très pâle (avec souvent les faces e' jaunes) ou même incolores, parfaitement limpides, formant de délicats buissons sur des cristaux plus gros du même minéral ou sur des cristaux drusiques de beryl à forme spéciale. Ces derniers sont très différents, en effet, de ceux englobés dans la pegmatite; au lieu de présenter, comme ceux-ci, les formes $p(0001)$ et $m(10\bar{1}0)$, avec allongement suivant l'axe vertical, ils sont aplatis suivant la base, dépourvus de faces prismatiques et réduits aux formes p , $a'(11\bar{2}1)$, avec parfois $a^{\frac{4}{3}}(33\bar{6}4)$ et $a_3(31\bar{4}1)$. Ces cristaux, transparents, roses ou d'un jaune rosé, possèdent

(1) Les pierres utilisées pour la joaillerie sont celles qui ont une couleur homogène; celles d'un rouge rubis ont la plus grande valeur, qui peut atteindre 60^{fr} le carat. Mais ce sont les variétés jaunes et particulièrement celle jaune d'or, rappelant la cymophane (chrysoberyl), qui sont les plus spéciales à Madagascar. Dès 1901, j'ai fait tailler et exposé dans la Galerie de Minéralogie du Muséum de belles pierres de cette couleur, taillées dans des fragments de cristaux que m'avait envoyés M. Garnier-Mouton, administrateur colonial. Elles proviennent d'échantillons recueillis à Ambohimanjaka, au nord-est de Betafo.

probablement une composition chimique spéciale⁽¹⁾, car leurs indices de réfraction : $n_g = 1,5977$, $n_p = 1,5897$ (Na), sont de 0,01 plus élevés que les plus forts indices mesurés jusqu'à présent dans ce minéral.

La nouvelle espèce qui fait plus particulièrement l'objet de cette Note est, elle aussi, de formation récente. Elle se présente en prismes hexagonaux, striés horizontalement, ne dépassant guère 2^{mm}. D'un blanc jaunâtre, ils sont implantés sur des cristaux de quartz ou de tourmaline rose, sur lesquels ils constituent fréquemment des croûtes continues, ou bien encore ils sont distribués dans un agrégat miarolitique de paillettes de lépidolite, qui enveloppent aussi des aiguilles de tourmaline et des lames d'albite; enfin, on les trouve aussi disséminés au milieu des buissons d'aiguilles de tourmaline néogène. Ces cristaux sont le plus souvent un peu allongés suivant l'axe vertical et ont la forme de barillets à arêtes courbes, résultant du groupement, imparfaitement parallèle, d'un grand nombre d'individus. Plus rarement, ils sont aplatis suivant la base et groupés en rosettes. Ils possèdent un clivage très facile, parallèle à p , fournissant des lames à éclat très vif, un peu nacré. La densité est de 3,05, la dureté d'environ 5,5.

L'examen optique montre que ce minéral n'est que pseudo-hexagonal; en lumière polarisée parallèle, une lame basique se divise en six secteurs, à contours nets. Chacun d'eux est perpendiculaire à une bissectrice aiguë négative, avec axes peu écartés; les indices de réfraction sont compris entre 1,62 et 1,64. L'extinction de chaque secteur est souvent irrégulière, mais il existe des cristaux, dans lesquels apparaissent de fines macles polysynthétiques, dont le plan d'association est parallèle aux faces du prisme; l'angle d'extinction (traces de n_g) s'y fait à 30°, de part et d'autre de la ligne de macle.

Au chalumeau, le minéral fond facilement en un verre blanc bulleux et opaque. Il n'est pas attaqué par les acides. L'analyse suivante a été faite par M. Pisani; le fluor et le bore ont été recherchés sans succès :

SiO ₂ .	Al ₂ O ₃ .	CaO.	GlO.	MgO.	Li ₂ O.	Na ₂ O.	K ₂ O.	H ₂ O.
31,95	41,75	14,30	2,27	0,13	2,73	0,40	0,16	6,50 = 100,19.

(1) La nature des minéraux qui accompagnent ce béryl, l'analogie de sa couleur et de ses formes avec celui d'Hebron m'ont fait penser que, comme ce dernier, il pouvait être riche en alcalis (cæsium, lithium, sodium). M. A. de Gramont a bien voulu en faire l'examen spectroscopique, qui est venu confirmer cette hypothèse; l'étude chimique de ce béryl sera complétée ultérieurement.

Ces résultats conduisent à la formule



dans laquelle l'eau, perdue seulement à très haute température, est entièrement basique. La formule peut donc se mettre sous la forme plus simple : $5 \text{ SiO}_2, 4 \text{ Al}_2\text{O}_3, 7 (\text{R}^2\text{O} + \text{RO})$. Remarquons que les rapports d'oxygène sont : $\text{SiO}_2 : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{R}^2\text{O} + \text{RO}) = 1 : 1,9$. Cette composition se rapproche de celle d'un orthosilicate basique. Ce minéral vient se ranger, au point de vue systématique, dans le groupe de la staurotide et de la kornéropine, dans lequel on ne connaissait aucun type calcique, glucinique, ni alcalin.

Je propose de désigner cette nouvelle espèce sous le nom de *bityite*, pour rappeler le nom du massif montagneux d'où elle provient et qui doit être regardé comme classique pour l'étude des minéraux des pegmatites.

La bityite est de formation postérieure à celle de ses minéraux qu'elle accompagne; sa lithine et sa glucine ont probablement pour origine la tourmaline, la lépidolite et le beryl.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un nouveau rhéographe destiné à la projection des courbes de courants alternatifs.* Note de MM. **HENRI ABRAHAM** et **J. CARPENTIER**.

Tandis que, pour la mesure des courants continus, les galvanomètres ordinaires conviennent parfaitement, il faut, pour l'étude des courants alternatifs, avoir recours à des *galvanographes*, c'est-à-dire à des galvanomètres traçant des courbes dont les formes représentent les variations par lesquelles passe le courant étudié. Mais ces galvanomètres traceurs doivent, en outre, satisfaire à une condition toute particulière : leur équipement mobile, dont les déplacements doivent correspondre aux valeurs successives du courant, doit en pouvoir suivre les variations, si rapides qu'elles soient.

M. Blondel, dont les travaux sont bien connus de l'Académie, a préconisé et employé, pour l'étude des courants alternatifs, des galvanomètres dont l'équipage, d'une extrême légèreté, est asservi à un ressort antagoniste relativement puissant et peut ainsi suivre fidèlement les variations les plus brusques du courant qui le sollicite.

L'un de nous, dès 1897, a signalé à l'Académie ⁽¹⁾ le parti qu'on peut tirer des galvanomètres à équipage pesant. L'instrument que nous présentons aujourd'hui a été établi sur le même principe que l'appareil qui avait fait l'objet de cette Communication déjà ancienne. L'intérêt qu'il présente résulte du fait que son équipage mobile peut être relativement lourd; il peut ainsi porter un miroir de grande surface, condition indispensable pour qu'il se prête à des tracés de courbes par projections.

Dans cet instrument, deux points méritent particulièrement d'attirer l'attention.

Galvanomètre. — Le galvanomètre a pour équipage un simple anneau rectangulaire en aluminium, mobile autour d'un axe vertical, sans aucune communication électrique directe avec l'extérieur. Dans cet anneau se développent des courants d'induction provoqués par la proximité d'un circuit fixe dans lequel circule un courant, dont les variations sont une fonction appropriée des variations du courant à étudier. L'induction est renforcée par la présence d'un noyau de fer doux engagé à la fois dans le circuit fixe et dans l'anneau mobile. La suspension de l'anneau est constituée par un fil métallique très fin, dont le couple de torsion, extrêmement faible, est suffisant cependant pour imposer à l'anneau une position de repos. Enfin un aimant, dont les branches verticales sont parallèles à l'axe de rotation de l'anneau et dans le plan de sa position de repos, crée un champ magnétique, dont la réaction, sur les courants induits dont l'anneau est le siège, est la cause des mouvements de l'anneau.

Dans les conditions où cet anneau est installé, la seule action notable qui intervienne est la force d'inertie, précisément à cause de l'importance de sa masse. La force d'inertie est proportionnelle à l'accélération de l'anneau mobile, c'est-à-dire à la dérivée seconde de son déplacement. Pour que ce déplacement soit proportionnel au courant étudié, il suffit donc que la force motrice, à laquelle est proportionnelle l'accélération, soit elle-même proportionnelle à la dérivée seconde du courant. Or, rien n'est plus facile que de prendre électriquement une dérivée première ou une dérivée seconde par des courants de charge d'un condensateur ou par des forces électromotrices d'induction, et ce sont de pareilles combinaisons qu'on utilise suivant les cas qui se présentent.

(1) HENRI ABRAHAM, *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 758.

Notre rhéographe comporte non point un seul, mais deux galvanomètres. Il permet ainsi de juxtaposer deux figures représentant les variations de deux grandeurs conjuguées, comme l'intensité et la force électromotrice d'un même courant.

Synchronoscope à réflexion multiple. — Le deuxième dispositif à considérer dans le rhéographe est le système optique qui a pour fonction d'étaler verticalement sur l'écran de projection, proportionnellement au temps, le mouvement vibratoire horizontal des rayons réfléchis par les miroirs des galvanomètres et d'amener en coïncidence les courbes qui se succèdent sur l'écran. Ce dispositif a été également décrit par l'un de nous ⁽¹⁾.

Le principal organe optique du synchronoscope est un prisme à trois faces fonctionnant par réflexion totale. Ce prisme horizontal tourne autour de son axe, entraîné synchroniquement par une roue dentée en fer disposée entre les pôles d'une paire d'électro-aimants alimentés par le courant alternatif. Le prisme donnerait à lui seul trois apparitions par tour.

Pour multiplier les apparitions de la courbe et produire sur la vue une impression persistante et plus intense, le faisceau émergeant du prisme n'est pas envoyé directement sur l'écran. Pendant la rotation, il est réfléchi successivement sur quatre miroirs plans qui sont fixes et placés de manière à renvoyer l'un après l'autre la courbe toujours à la même place sur l'écran.

Expériences exécutées sur le rhéographe. — M. CARPENTIER fait fonctionner devant l'Académie un rhéographe qu'il a installé sur la table de la salle des séances.

Un arc électrique contenu dans une lanterne de projection ordinaire et alimenté par une batterie d'accumulateurs, dissimulée sous la table, constitue la source de lumière utilisée pour les expériences. Cette source, bien que d'intensité modérée, est suffisante pour que dans la salle, en plein jour, sur un écran blanc simplement abrité, apparaissent, en traits d'une grande visibilité, diverses courbes montrant, pour le Secteur de la rive gauche, la forme de la force électromotrice, puis du courant tantôt sur résistance, tantôt sur self-induction, tantôt sur capacité. Ces courbes sont observées par les assistants groupés derrière l'appareil.

(1) HENRI ABRAHAM, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 174.

PHYSIQUE. — *Mesures électrocapillaires par la méthode des larges gouttes.*

Note de M. GOUY.

L'électromètre capillaire ne donnant que les rapports des tensions superficielles, je me suis proposé de compléter mes recherches sur la fonction électrocapillaire par des mesures absolues, au moyen de larges gouttes de mercure placées dans un électrolyte et polarisées à leur maximum de tension superficielle α . La méthode connue consiste à mesurer la différence de niveau ε du sommet de la goutte et de son équateur, ainsi que le rayon r de celui-ci, et les densités D_m et D des deux liquides. On a alors, en posant

$$\alpha^2 = \frac{2\alpha}{D_m - D},$$

la relation

$$\alpha^2 = \varepsilon^2 - \frac{2\sqrt{2}-1}{3} \left(\frac{\alpha^2}{r} - \frac{\alpha^4}{2r^2} \right) \quad (1).$$

La méthode a reçu deux perfectionnements.

D'abord on oblige la goutte à être rigoureusement circulaire. Celle-ci déborde en effet d'un vase de verre hémisphérique, travaillé optiquement, dont le bord supérieur a été ensuite finement rodé sur un plan. La goutte a donc pour base une circonférence parfaite, dont le rayon est de 40^{mm}, et la valeur r est voisine de 40^{mm},5. On évite ainsi bien des irrégularités, car les procédés ordinaires donnent des gouttes imparfaitement rondes, et l'on ne sait alors quelle valeur de r il faut introduire dans les calculs.

En second lieu, le faisceau horizontal qui tombe sur l'équateur de la goutte le rencontre sous une incidence de 80°, telle que le faisceau réfléchi n'a pas d'astigmatisme; le microscope montre alors une étoile brillante d'un pointé facile.

Les mesures se font au moyen de l'appareil décrit récemment (2). L'objectif du microscope a 50^{mm} de distance frontale (dans l'air) et 10^{mm} d'ouverture, mais il est diaphragmé par une fente horizontale de 4^{mm} de largeur, dans le but d'améliorer la visée du sommet de la goutte (par réflexion d'une pointe), qui est la partie la moins satisfaisante de la méthode.

Le Tableau suivant donne, pour six solutions aqueuses, les valeurs de α

(1) Cette formule de seconde approximation, due à Mathieu (*Théorie de la capillarité*, p. 138), nous donne des valeurs de α plus grandes de 2 pour 1000 que la formule de Laplace. Le rayon de courbure calculé au sommet de nos gouttes est de l'ordre de 100^{km}, et le terme correspondant n'a pas été écrit.

(2) *Comptes rendus*, 8 juin 1908.

au maximum électrocapillaire, à la température de 18°. Le rapport de ce maximum à celui de l'eau pure, mesuré précédemment à l'électromètre capillaire (1), est désigné par K.

Solution.	$\alpha \left(\frac{\text{mg}}{\text{mm}} \right)$.	K.	$\frac{\alpha}{K}$.
H ² SO ⁴ ($\frac{1}{2}$ M).....	43,48	0,9991	43,52
H ² SO ⁴ ($\frac{1}{6}$ en vol.).....	43,30	0,9953	43,50
Na ² SO ⁴ ($\frac{1}{2}$ M).....	43,56	1,0017	43,49
HCl (1 M).....	43,15	0,991	43,54
KBr (1 M).....	42,62	0,979	43,54
KI (1 M).....	40,86	0,940	43,46

La moyenne 43,51 des nombres de la dernière colonne vous donne le maximum de tension pour la surface mercure-eau; leur concordance est une confirmation de l'exactitude des deux méthodes. En unités C. G. S., on aura 426,7.

Ces nombres sont relatifs à une surface toute récente. Il s'est présenté en effet une complication inattendue. Si l'on fait, sur une goutte de mercure préparée à l'instant même, des mesures successives, aussi rapprochées que possible, on constate que, *à potentiel constant, la tension reste constante pendant un temps θ , puis diminue rapidement et pendant longtemps*. Ce délai θ , qui est du reste assez irrégulier, vaut 10 minutes ou davantage pour les solutions du Tableau précédent, et les mesures sont encore possibles, car elles demandent environ 5 minutes.

Mais, avec d'autres liquides, le phénomène évolue bien plus vite et la première mesure faite est déjà beaucoup trop petite, en sorte qu'on ne peut plus ni constater ni utiliser le délai θ . C'est le cas de l'eau pure et de plus de la moitié des solutions essayées (2).

Avec l'électromètre capillaire, j'avais observé un phénomène analogue, mais sans pouvoir le distinguer des effets du démouillage du tube (3).

(1) *Sur la fonction électrocapillaire*, 1^{re} Partie, Tableau I (*Annales de Chimie et de Physique*, juin 1903).

(2) En voici la liste : H²SO⁴ ($\frac{1}{200}$ M), Na²SO⁴ ($\frac{1}{200}$ M), KI ($\frac{1}{100}$ M), KAzO³ (1 M), KCyS (1 M), (AzH⁴)²HPO⁴ (1 M), Na²CO³ ($\frac{1}{2}$ M), MgSO⁴ (sat.).

(3) « Au bout d'un temps variable, suivant la solution et l'état de polarisation, le ménisque, jusque-là bien fixe, se met à descendre peu à peu, en quelque sorte indéfiniment... On doit vraisemblablement l'attribuer au démouillage du tube, par lequel l'angle de raccordement cesse d'être nul. Le phénomène est surtout aisé à étudier avec les solutions très étendues... mais il se produit avec presque tous les liquides si l'on attend un temps suffisant. » (*Sur la fonction électrocapillaire*, 1^{re} Partie, Chap. I, § IV).

Avec cet instrument, il est facile de faire une mesure quelques secondes après avoir renouvelé la surface mercurielle par écoulement, en sorte que cette difficulté était peu sensible. Je crois du reste, sans avoir de chiffres précis, que cette diminution de tension était bien moins rapide dans la pointe capillaire que sur une large goutte.

Peut-être le délai θ dont il s'agit est-il comparable aux phénomènes de retard (surfusion, etc.), et, comme tel, persiste-t-il plus aisément dans l'espace très restreint de la pointe capillaire; ou bien la différence peut tenir à ce que l'électrolyte y reste stationnaire. Quant à la diminution de tension, on peut la rapprocher de celle bien connue que montre une goutte de mercure dans l'air ou dans d'autres gaz.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des oxydes métalliques sur les alcools primaires.*

Note de MM. PAUL SABATIER et A. MAILHE.

Comme Berthelot l'a indiqué depuis longtemps, les alcools primaires forméniques tendent, lorsqu'on les soumet à des températures voisines du rouge, à se dédoubler selon deux réactions distinctes: l'une fournit, par déshydratation, le carbure éthylénique correspondant



l'autre donne l'aldéhyde avec séparation d'hydrogène



Mais, quand la température est inférieure à 400°, les alcools primaires, chauffés seuls, ne donnent encore aucune décomposition appréciable.

Il n'en est plus ainsi lorsque, dans les mêmes conditions de température, les vapeurs d'alcools se trouvent au contact de certaines substances capables d'agir soit chimiquement, soit catalytiquement (c'est-à-dire par action chimique temporaire) sur l'un des facteurs de l'une des deux réactions qui tendent à se produire. Dans ce cas, la réaction correspondante aura lieu effectivement à température inférieure à 400°. S'il s'agit d'une action chimique permanente, la destruction de l'alcool ne durera qu'un certain temps; s'il s'agit au contraire d'une formation temporaire donnant lieu à une catalyse, où la matière active n'est pas modifiée visiblement, le phénomène se poursuivra indéfiniment.

Le premier cas se présente quand les vapeurs d'alcool sont mises au contact

d'oxydes métalliques facilement réductibles à l'état de métal ou d'oxyde inférieur : l'hydrogène se sépare de l'alcool pour former de l'eau et il se produit l'aldéhyde. Celle-ci pourra d'ailleurs agir sur l'oxyde et lui prendre aussi de l'oxygène soit pour donner l'acide correspondant, soit pour être brûlée complètement avec formation d'eau et d'anhydride carbonique. La décomposition de l'alcool cessera d'avoir lieu quand tout l'oxyde aura été réduit, à moins que le métal ou l'oxyde inférieur issu de la réduction n'exercent à leur tour une action catalytique de dédoublement.

Le deuxième cas, décomposition indéfinie des alcools par catalyse à température peu élevée, a lieu facilement au contact de divers métaux divisés : cuivre, nickel, cobalt, fer, platine, ainsi que l'un de nous l'a établi il y a quelques années, en collaboration avec M. Senderens (¹); dans le cas des alcools primaires forméniques, ces métaux provoquent exclusivement leur dédoublement en hydrogène et aldéhydes, ces dernières étant à leur tour plus ou moins atteintes selon les conditions de la réaction.

D'autre part, divers chimistes, notamment Ipatieff, Senderens, etc., ont indiqué que certains oxydes, et particulièrement l'alumine, jouissent de la propriété de déterminer catalytiquement la déshydratation des alcools et de produire les carbures éthyléniques.

Nous avons étudié méthodiquement un grand nombre d'oxydes métalliques, en faisant agir sur eux les vapeurs des alcools primaires, à des températures généralement inférieures à 350°, et n'excédant en aucun cas 400°. Les conditions expérimentales ont été, dans tous les cas, aussi semblables que possible. L'oxyde étudié était disposé, sur une épaisseur de 5^{mm}, dans une nacelle de porcelaine mince ayant 140^{mm} de long sur 9^{mm} de large, placée au centre d'un tube de verre horizontal chauffé par une grille bien réglée. Un thermomètre, couché dans l'intérieur du tube, indiquait la température atteinte dans la nacelle. Grâce au dispositif à tube capillaire qui a été imaginé par l'un de nous (²), les alcools étaient fournis avec un débit régulier : dans le cas de l'alcool éthylique, ce débit était par heure de 17^{g.}.

Les oxydes que nous avons examinés peuvent être divisés en quatre groupes :

1° Un certain nombre ne subissent aucune réduction et n'exercent au-dessous de 400° sur les alcools primaires aucune décomposition appréciable : tels sont les pro-

(¹) PAUL SABATIER et J.-B. SENDERENS, *Comptes rendus*, 1903, t. CXXXVI, p. 738, 921 et 983.

(²) PAUL SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905.

toxydes de calcium, strontium, baryum, la magnésie calcinée, la silice calcinée, l'oxyde titanique TiO_2 calciné.

2° Beaucoup d'oxydes sont rapidement réduits par les vapeurs d'alcools à l'état de métal ou d'oxydes inférieurs.

3° Un grand nombre d'oxydes sont irréductibles par les vapeurs d'alcools au-dessous de 400°, mais les décomposent catalytiquement soit en aldéhydes, soit en carbures éthyléniques, soit selon un mode mixte superposant les deux réactions.

4° Certains oxydes, dont la réduction n'a lieu que lentement, exercent sur les alcools, tant qu'ils subsistent, une action catalytique de dédoublement.

Nous aurons l'honneur d'indiquer prochainement les résultats fournis par ces divers groupes d'oxydes.

M. A.-MICHEL LÉVY fait hommage à l'Académie d'une brochure qu'il vient de publier sous le titre : *Les reproductions artificielles des roches et des minéraux*.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques, en remplacement de M. A. de Lap-parent, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 51,

M. H. Becquerel obtient.	49 suffrages
M. Van Tieghem » 	2 »

M. H. BECQUEREL, ayant réuni la majorité des suffrages, est proclamé élu. Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section d'Astronomie, en remplacement de M. H.-C. Vogel, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 40,

M. Herbert-Hall Turner obtient.	38 suffrages
M. Henri Bruns » 	1 »
M. Kapteyn » 	1 »

M. HERBERT-HALL TURNER, ayant réuni la majorité des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie pour la Section d'Astronomie.

CORRESPONDANCE.

M. GAILLOT, élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse ses remerciements à l'Académie.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les découvertes modernes en Physique. Leur théorie et leur rôle dans l'hypothèse de la constitution électronique de la matière*, par O. MANVILLE. (Présenté par M. Violle.)

2° *Geologische Karte der Simplongruppe et Erläuterungen zur geologischen Karte der Simplongruppe in $\frac{1}{500000}$* , von C. SCHMIDT und H. PREISWERK (1892-1905), *mit Verwertung der Aufnahmen*, von A. STELLA (1898-1906); *Die Geologie des Simplongebirges und des Simplontunnels*, von C. SCHMIDT. (Présentés par M. le prince Roland Bonaparte.)

3° E. ALLUARD, *Observatoire météorologique du Puy de Dôme. Sa fondation. Son inauguration. Le 25^e anniversaire de sa fondation. Découverte du temple de Mercure à la cime du Puy de Dôme en 1872. Notice biographique.*

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations du Soleil faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le premier trimestre de 1908.* Note de M. J. GUILLAUME, présentée par M. Mascart.

Le nombre des jours d'observation est de 41.

Les résultats des observations de ce trimestre ne sont pas absolument comparables à ceux du précédent, à cause d'une lacune de 22 jours consécutifs (16 février-8 mars); mais, néanmoins, il en ressort avec évidence, en ce qui concerne les *taches*, une grande diminution dans l'aire de ces phénomènes : on a en effet, pour les 39 groupes enregistrés, une surface totale de 1597 millièmes, tandis que, précédemment, on avait pour 47 groupes 6561 millièmes.

Nous n'avons pas noté de groupe important et, à part le 26 mars où il y avait d'ailleurs des cirrus très gênants, le Soleil ne s'est montré dépourvu de tache en aucun des autres jours d'observation.

Dans leur répartition entre les deux hémisphères, le nombre des groupes est resté plus faible d'un tiers environ au Nord (15) qu'au Sud (24).

Régions d'activité. — Le nombre des groupes de facules notés est de 78, semblable à celui du troisième trimestre de 1907, mais leur surface totale est un peu moindre : on a effectivement 82,7 millièmes au lieu de 97,6.

Leur répartition de part et d'autre de l'équateur est, comme précédemment, de 46 groupes au Sud et de 32 au Nord.

TABLEAU I. — *Taches.*

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observ.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes		Surfaces moyennes réduites.	Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observ.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes		Surfaces moyennes réduites.
			S.	N.					S.	N.	
Janvier 1908. — 0,00.						Février (suite.)					
7	1	3,3	— 5		130	3-11	6	8,6	— 13		30
7	1	5,9	— 17		16	8-15	5	12,5		+15	9
7	1	7,9		+13	37	8-13	3	13,0	— 2		10
7-14	6	8,9		+11	284	8-15	5	14,5		+11	90
7	1	10,5	— 6		3	11-15	4	15,0	— 7		23
7-14	3	11,1		+ 3	3	11-14	3	17,7		+27	26
7-17	8	11,7	— 16		45	11-15	4	18,0	— 10		31
13-18	3	12,8	— 16		8						
14	1	13,6	— 8		2	10 j.			— 7°,0	+16°,0	
11-18	8	16,2	— 11		17						
11-16	6	16,3		+19	35	Mars. — 0,06?					
11-21	9	17,7	— 4		186	9-12	3	10,1	— 16		5
18-21	3	22,0	— 8		7	9-14	6	11,0	— 9		22
21	1	24,0		+11	3	10-11	2	13,1		+16	2
29	1	29,8	— 6		2	9-14	6	13,4	— 3		19
3- 5	3	30,6	— 14		48	10-21	9	15,9	— 8		80
4	1	31,8	— 19		2	14-23	6	19,8		+10	64
14 j.			— 10°,8	+11°,4		17-24	6	21,0	— 3		50
Février. — 0,00.						17-24	6	21,7	— 9		60
28- 5	3	3,1		+10	4	19-23	4	22,8		+ 9	25
29- 6	6	3,7		+22	123	27-30	4	27,1		+11	78
30	1	4,9		+11	10	27	1	28,8	— 4		2
8	1	5,4	— 3		6	17 j.			— 7°,4	+11°,5	

TABLEAU II. — *Distribution des taches en latitude.*

1908.	Sud.						Nord.						Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
	90°.	40°.	30°.	20°.	10°.	0°.	Somme.	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	90°.	
Janvier.....	»	»	»	6	6	12	5	1	4	»	»	»	17	828
Février.....	»	»	»	1	4	5	6	1	3	2	»	»	11	362
Mars.....	»	»	»	1	6	7	4	2	2	»	»	»	11	407
Totaux...	»	»	»	8	16	24	15	4	9	2	»	»	39	1597

TABLEAU III. — *Distribution des facules en latitude.*

1908.	Sud.						Nord.						Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
	90°.	40°.	30°.	20°.	10°.	0°.	Somme.	0°.	40°.	20°.	30°.	40°.	90°.	
Janvier.....	»	»	3	7	5	15	9	2	7	»	»	»	24	36,6
Février.....	»	»	2	1	7	10	10	1	6	3	»	»	20	20,4
Mars.....	»	1	4	7	9	21	13	3	7	2	1	»	34	25,7
Totaux...	»	1	9	15	21	46	32	6	20	5	1	»	78	82,7

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur les surfaces réglées.*

Note de M. A. DEMOULIN.

Envisageons une surface réglée assujettie à la seule condition que son cône directeur ne soit ni un cône isotrope, ni un plan isotrope. Une génératrice variable g de cette surface admet, en général, un point central O ; attachons-lui un trièdre trirectangle $Oxyz$ défini comme il suit : Oz coïncide avec g et le plan xOz touche en O la surface. Désignons, suivant l'usage, par $\xi, \eta, \zeta, p, q, r$ les translations et les rotations du trièdre; ce sont des fonctions d'une variable t ; deux d'entre elles sont nulles, à savoir q et η . Pour que la rotation r soit nulle, il faut et il suffit que la surface ait un plan directeur.

Les quadriques qui se raccordent à la surface réglée suivant la génératrice g sont définies par l'équation

$$2\,x\,r = A\,x^2 + 2\,B\,x\,y + C\,y^2 + 2\,h\,y,$$

dans laquelle A, B, C sont des paramètres arbitraires et h le paramètre de distribution de g .

La quadrique osculatrice répond aux valeurs suivantes de A, B, C :

$$A = \frac{r}{p} + \frac{\zeta}{\xi}, \quad B = \frac{1}{2\xi} \cdot \frac{dh}{dt}, \quad C = \frac{r}{p}.$$

Supposons d'abord $r \neq 0$; alors cette quadrique a un centre C dont les coordonnées (x_0, y_0, z_0) ont pour valeurs

$$x_0 = 0, \quad y_0 = \frac{\zeta}{r}, \quad z_0 = \frac{1}{2r} \cdot \frac{dh}{dt}.$$

On conclut de là que *le centre de la quadrique osculatrice appartient à la caractéristique du plan asymptote de g .*

Les composantes $V_{x_0}, V_{y_0}, V_{z_0}$ de la vitesse du point C sont données par les formules

$$V_{x_0} = 0, \quad V_{y_0} = -p\,z_0 + \frac{dy_0}{dt} = y_0 \frac{d \log y_0 \sqrt{h}}{dt}, \quad V_{z_0} = \zeta + p\,y_0 + \frac{dz_0}{dt}.$$

Si l'on désigne par $-P^2$ le produit des carrés des demi-axes de la quadrique osculatrice, on peut écrire $P = y_0^2 h$.

La caractéristique de la quadrique osculatrice se compose de la généra-

trice g , comptée deux fois, et de deux génératrices g_1, g_2 qui coupent g aux points flecnodaux F_1, F_2 . Les z de ces points sont les racines de l'équation

$$(1) \quad z^2 V_{y_0} + 2z(y_0 V_{z_0} - z_0 V_{y_0}) + h y_0 \left(y_0 \sqrt{h} \frac{d}{dt} \frac{A}{\sqrt{h}} - \frac{dh}{dt} \right) = 0.$$

On déduit de là une propriété générale des surfaces réglées :

La tangente, en C, à la trajectoire de ce point, passe par le milieu du segment $F_1 F_2$.

Voici maintenant quelques conséquences de l'équation (1) se rapportant à des surfaces réglées particulières.

I. *Pour que, sur chaque génératrice g , un des points flecnodaux soit à l'infini, il faut et il suffit que le point C appartienne à l'arête de rebroussement de la développable asymptote. Cette condition est équivalente à la suivante : le produit des axes de la quadrique osculatrice est constant.*

Les surfaces considérées s'obtiennent par quadratures. Le cône directeur peut être pris arbitrairement; soient (c, c', c'') les cosinus directeurs d'une génératrice de ce cône. Les coordonnées (X, Y, Z) du point O sont définies par des formules telles que la suivante :

$$(2) \quad X = \int \left[\left(c'' \frac{dc'}{dt} - c' \frac{dc''}{dt} \right) \frac{P^{\frac{1}{3}} W^{\frac{2}{3}}}{H^2} + c \zeta \right] dt.$$

W désigne le *wronskien* de c, c', c'' ; ζ est arbitraire et l'on a posé

$$H^2 = \left(\frac{dc}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dc'}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dc''}{dt} \right)^2.$$

II. *Pour que, sur chaque génératrice g , les deux points flecnodaux soient à l'infini, il faut et il suffit que le centre C de la quadrique osculatrice soit fixe.*

Les surfaces réglées dont la ligne flecdonale est tout entière à l'infini ont été considérées récemment par M. Tzitzéica (*Comptes rendus*, 9 déc. 1907). Ce géomètre les a définies (*Rendiconti* de Palerme, 1908) par des formules où figurent trois solutions linéairement indépendantes d'une équation linéaire du troisième ordre dépendant d'une fonction arbitraire. On peut les représenter par des formules ne renfermant que des quadratures. Il suffit en effet, pour obtenir leur ligne de striction, de remplacer, dans les équations

telles que (2), ζ par sa valeur tirée de l'équation $V_{z_0} = 0$, valeur qui ne dépend que de H , de W et de leurs dérivées.

III. *Pour qu'une surface réglée qui ne possède pas un plan directeur soit une quadrique, il faut et il suffit : 1° que le centre de sa quadrique osculatrice soit un point fixe C (alors P est constant); 2° qu'on ait, pour toute génératrice g, soit $\frac{2\sqrt{P} \cot \omega}{\sqrt{h}} - h = \text{const.}$, soit $2y_0 \cot \omega - h = \text{const.}$, ω désignant l'angle des tangentes asymptotiques relatives au point central et y_0 la distance du point C à la génératrice.*

IV. On peut représenter par des formules ne renfermant que des quadratures : 1° les surfaces pour lesquelles le point central de chaque génératrice est au milieu du segment $F_1 F_2$ et, parmi ces surfaces, celles qui sont formées des binormales d'une courbe; 2° les surfaces dont la ligne de striction constitue une des branches de la ligne flecnodale et, parmi ces surfaces, celles dont la seconde branche de la ligne flecnodale est à l'infini.

Lorsque $r = 0$, la surface réglée a un plan directeur; alors, sur chaque génératrice, un des points flecnodaux est à l'infini et le z du second point flecnodal est défini par l'équation

$$z \tan \gamma \frac{d\sqrt{-k}}{dt} + 2\sqrt{h} \frac{dh^{-\frac{1}{2}} \tan \omega}{dt} = 0,$$

où l'on désigne par k la courbure totale du paraboloïde osculateur en son sommet et par γ l'angle de l'axe de ce paraboloïde et de la génératrice; ω a la même signification que plus haut.

Si, par un point fixe O_1 , on mène un segment $O_1 A$ égal à l'unité et parallèle à l'axe du paraboloïde osculateur, les projections de la vitesse du point A sur les arêtes du trièdre $Oxyz$ ont pour expressions

$$0, \quad -\frac{\sin \gamma}{4} \frac{d \log k}{dt}, \quad \frac{\sin^2 \gamma}{4 \cos \gamma} \frac{d \log k}{dt}.$$

Pour que le second point flecnodal soit à l'infini, il faut et il suffit que k soit constant ou encore que l'axe du paraboloïde osculateur ait une direction invariable. Les surfaces considérées ici sont les seules surfaces réglées pour lesquelles on a $RR' \cos^4 \varphi = \text{const.}$, φ désignant l'angle de la normale en un point quelconque avec une droite fixe, et R, R' les rayons de courbure principaux en ce point.

Pour qu'une surface réglée à plan directeur soit un paraboloïde, il faut et il suffit que les axes de ses paraboloïdes osculateurs soient parallèles et qu'on ait, pour toute génératrice, $\sqrt{h} \cot \omega = \text{const.}$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les produits canoniques de genre infini.

Note de M. ARNAUD DENJOY, présentée par M. Poincaré.

J'ai indiqué dans une précédente Note (*Comptes rendus*, 13 janvier 1908) comment il me paraissait convenable de définir les produits canoniques de genre infini et, en tous cas, comment il faut choisir l'exposant de convergence attaché à une suite de modules $r_1, r_2, \dots, r_n, \dots$, pour que les fonctions entières ayant pour zéro des nombres dont les modules forment cette suite, aient une limite supérieure la plus petite possible.

Je veux faire connaître ici les études initiales sur les facteurs primaires qui m'ont permis de résoudre ce problème, réservant les réponses à quelques questions essentielles concernant les produits canoniques tels que je les définis.

I. *Étude des maxima et des minima d'un facteur primaire.* — Soit $t = ue^{i\theta}$, u positif, θ réel, $(1-t)e^{t+\frac{t^2}{2}+\dots+\frac{t^p}{p}} = e^{U(u, \theta) + iV(u, \theta)}$.

Voici les propriétés principales des maxima et minima de U quand u reste constant.

1° *Répartition.* — Les maxima et minima correspondent, pour chaque valeur positive de u , aux valeurs de θ données par $\sin(p+1)\theta - u \sin \theta = 0$. Pour se borner aux valeurs de θ non extérieures à l'intervalle 0 à π (les autres en sont symétriques par rapport à 0), il y a une valeur de θ et une seule dans chacun des intervalles $\frac{h\pi}{p}$ à $\frac{h+1}{p+1}\pi$ ($h = 1, 2, \dots, p-1$), une valeur entre 0 et $\frac{\pi}{p+1}$, si $u < 1 + \frac{1}{p}$, enfin $\theta = 0$, $\theta = \pi$.

2° *Évolution.* — La valeur de θ qui reste comprise entre $\frac{h\pi}{p}$ et $\frac{h+1}{p+1}\pi$ ($0 < h < p$) est telle que le point u, θ décrive une branche de courbe s'éloignant à l'infini, sur laquelle il y a un maximum pour h pair et un minimum pour h impair, égaux à l'intégrale curviligne $\int_0^u u^p \frac{\sin p\theta}{\sin \theta} du$, prise le long de cette branche. Ceci est encore vrai pour $h = 0$ (maximum et branche finie), $u \leq 1 + \frac{1}{p}$.

Pour $\theta = 0$, $u < 1$, on a un minimum égal à $\int_0^u \frac{u^p}{1-u} du$; $1 < u < 1 + \frac{1}{p}$, minimum donné par $\int_A^u \frac{u^p}{u-1} du$, A étant indépendant de u ; $1 + \frac{1}{p} < u$, maximum donné par la même formule.

Pour $\theta = \pi$, maximum ou minimum selon la parité de p , donné par $\int_0^u \frac{(-1)^p u^p}{1+u} du$.

3° *Classement.* — Soient, dans l'ordre où on les rencontre sur le cercle $u = \text{const.}$, $-\varphi_0, V_0, -\varphi_1, V_1, \dots, -\varphi_{2i-1}, V_{2i}, \dots$, les minima et maxima ($-\varphi_0$ n'existe que pour $u < 1 + \frac{1}{p}$). Les nombres $\varphi_0, V_0, \varphi_1, \dots$ sont précisément rangés dans l'ordre des grandeurs décroissantes. Cependant, au sujet de φ_0 , il convient de dire qu'il ne conserve le premier rang que jusqu'à $1 + \frac{\alpha'_0}{p}$, après quoi il descend dans la suite jusqu'à ce qu'il soit au dernier rang, en coupant les termes successifs en $1 + \frac{\alpha'_1}{p}, 1 + \frac{\alpha'_2}{p}, \dots, \alpha'_0, \alpha'_1, \dots$ étant compris entre 0 et $A < 1$, et tendant vers des limites pour p infini.

Le maximum absolu est, pour $0 < u < 1 + \frac{1}{p}$, égal à $\int_0^u u^p \frac{\sin p\theta}{\sin \theta} du$ avec $u = \frac{\sin(p+1)\theta}{\sin p\theta}$, $0 < \theta < \frac{\pi}{p+1}$; pour $u > 1 + \frac{1}{p}$, c'est $\int_A^u \frac{u^p}{u-1} du$, A étant; si l'on veut, déterminé par la condition que les deux expressions soient égales pour $u = 1 + \frac{1}{p}$.

Le minimum absolu est, pour $0 < u < 1$, $\int_0^u \frac{u^p}{1-u} du$; pour $1 < u < 1 + \frac{\alpha'_1}{p}$, c'est $-\int_u^A \frac{u^p}{u-1} du$; pour $u > 1 + \frac{\alpha'_1}{p}$, c'est $\int_0^u u^p \frac{\sin p\theta}{\sin \theta} du$ avec $u = \frac{\sin(p+1)\theta}{\sin p\theta}$, et $\frac{\pi}{p} < \theta < \frac{\pi}{p+1}$. α'_1 est encore déterminé par la condition que les deux expressions du minimum se rejoignent pour $u = 1 + \frac{\alpha'_1}{p}$.

4° *Valeurs pour p infini.* — Si $u = 1 + \frac{\alpha}{p}$, α étant fixe, le $k^{\text{ième}}$ maximum ou minimum, k étant fixe, tend vers une limite quand p augmente indéfiniment. Le maximum absolu tend, si $\alpha < 1$, vers $\int_{-\alpha}^{\alpha} e^{\alpha} \frac{\sin \beta}{\beta} d\alpha$, avec $\beta \cot \beta = \alpha$, $0 < \beta < \pi$ (en particulier le maximum pour $u = 1$ tend vers une limite), et

pour $\alpha > 1$ vers $C + L\alpha + \int_0^\alpha \frac{e^x - 1}{x} dx = li\alpha$, qui est la limite de $u + \frac{u^2}{2} + \dots + \frac{u^p}{p} + L(u - 1)$ pour $u = 1 + \frac{\alpha}{p}$, α fixe et p infini, de même que $e^\alpha = \lim. u^p$.

Le minimum tend pour $\alpha < \alpha_1$ ($\alpha_1 = \lim \alpha'_1$) vers $C + L|\alpha| + \int_0^\alpha \frac{e^x - 1}{x} dx$ et pour $\alpha > \alpha_1$ vers $\int_{-\infty}^\alpha e^x \frac{\sin \beta}{\beta} dx$ avec $\beta \cot \beta = \alpha$, et $\pi < \beta < 2\pi$.

5° *Expressions approchées. Maximum.* — M. Lindelöf indique une inégalité de la forme $U(u, \theta) < A_\tau u^\tau$, $p \leq \tau \leq p + 1$, A_τ étant une constante dont la valeur inférieure A'_τ , pour une valeur de τ donnée, dépend de τ . Il est possible de montrer qu'on peut toujours prendre $A_\tau = 1$, et que A'_τ tend, en décroissant avec $\frac{1}{\tau}$, vers une valeur voisine de $\frac{3}{4}$. Mais cette expression de M. Lindelöf ne reste dans un rapport fini avec le maximum de U que si, en posant $u = 1 + \frac{\alpha}{p}$, α reste finiment grand. Au contraire, l'expression $\frac{u^{p+1}}{p|u-1|}$ donne un rapport qui tend vers 1, si α est infiniment grand, positif ou négatif, et reste fini, si α n'est pas infiniment petit.

En somme, des trois fonctions : $G_1(u)$ définie pour $u < 1$ et égale à $\frac{u^{p+1}}{p(1-u)}$, $G_2 = u^\tau$, G_3 définie pour $u > 1$ et égale à $\frac{u^{p+1}}{p(u-1)}$, quels que soient u et $p \geq 1$, il y en a toujours une dont le rapport au maximum de U soit compris entre des constantes numériquement calculables, par exemple entre $\frac{1}{10}$ et 10. Mais il se trouve que, dans l'évaluation de la limite supérieure des fonctions entières de genre infini, les facteurs correspondant à des valeurs de u pour lesquelles α est finiment grand sont négligeables, en sorte que le logarithme de cette limite supérieure peut être connu à ε près, quelque petit que soit ε , et se calcule au moyen des expressions G_1 et G_3 exclusivement.

Minimum. — Si l'on exclut les points intérieurs à un cercle $|1 - u| = \frac{h}{p}$, h étant finiment petit dans tout le reste du plan des x , les fonctions G_1 , G_2 , G_3 donnent des valeurs approchées, à un facteur fini près, tendant vers 1 pour α infiniment grand, du maximum de $-U(u, \theta)$ pour u fixe.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation aux dérivées partielles des membranes vibrantes.* Note de M. SANIELEVICI, présentée par M. E. Picard.

M. Picard a montré (*Annales de l'École Normale*, 1907) comment l'on pouvait ramener à une équation de Fredholm l'intégration de l'équation

$$(1) \quad \Delta v + \lambda A(x, y) v = 0,$$

les dérivées normales intérieures sur le contour C devant vérifier l'une des relations

$$(2) \quad \frac{dv}{dn} - kv = \varphi(s) \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dn} = \varphi(s)$$

[$\varphi(s)$ est une fonction donnée sur C et k une constante positive] (1).

Voici une autre méthode qui met en évidence, dans le second de ces problèmes, les diverses circonstances qui peuvent se présenter autour de la valeur singulière $\lambda = 0$.

Soit $\Gamma(x, y; \xi, \eta; k)$ la *fonction de Green* généralisée qui vérifie sur le contour la condition $\frac{d\Gamma}{dn} - k\Gamma = 0$. L'intégration de (1) moyennant la première des conditions (2) se ramène à l'équation intégrale

$$v(x, y) - \frac{\lambda}{2\pi} \iint \Gamma(x, y; \xi, \eta; k) A(\xi, \eta) v(\xi, \eta) d\xi d\eta = u(x, y; k),$$

$u(x, y; k)$ étant la fonction *harmonique* satisfaisant sur C à la condition $\frac{du}{dn} - ku = \varphi(s)$. La valeur $\lambda = 0$ n'est pas singulière et $v(x, y)$ est holomorphe autour de ce point. On établira l'existence des *constantes caractéristiques*, quel que soit d'ailleurs le signe de $A(x, y)$, par le procédé que j'ai indiqué dans ma Note précédente (*Comptes rendus*, 15 juin 1908).

Passons maintenant au second problème. Les fonctions $\Gamma(x, y; \xi, \eta; k)$ et $u(x, y; k)$, méromorphes en k , admettent le pôle *simple* $k = 0$. Dès lors, on est conduit à poser, en désignant par L la longueur de C,

$$\Gamma(x, y; \xi, \eta; k) = \frac{2\pi}{kL} + \Gamma'(x, y; \xi, \eta; k),$$

$$u(x, y; k) = -\frac{1}{kL} \int_C \varphi(s) ds + u'(x, y; k),$$

les fonctions Γ' et u' étant holomorphes pour $k = 0$.

(1) Voir aussi la Thèse de M. Bryon Heywood.

Ces fonctions permettent d'écrire l'intégrale de l'équation

$$(3) \quad \Delta v + f(x, y) = 0 \quad - \quad \left[\frac{dv}{dn} - kv = \varphi(s) \text{ sur } C \right]$$

sous la forme

$$v = \frac{1}{2\pi} \iint \Gamma'(x, y; \xi, \eta; k) f(\xi, \eta) d\xi d\eta + u'(x, y; k),$$

en supposant toutefois remplie la condition

$$(4) \quad \iint f(x, y) dx dy = \int_c \varphi(s) ds.$$

Si maintenant on fait $k = 0$, on voit que l'intégrale de (3), moyennant la condition $\frac{dv}{dn} = \varphi(s)$ sur C et en supposant toujours remplie la relation (4), est donnée par

$$v = \frac{1}{2\pi} \iint \Gamma'(x, y; \xi, \eta; 0) f(\xi, \eta) d\xi d\eta + u'(x, y; 0) = E,$$

E étant une constante arbitraire.

L'intégration de (1), avec la seconde des conditions (2), est ainsi ramenée à l'équation intégrale

$$(5) \quad v(x, y) - \frac{\lambda}{2\pi} \iint \Gamma'(x, y; \xi, \eta; 0) A(\xi, \eta) v(\xi, \eta) d\xi d\eta = u'(x, y; 0) + E,$$

E étant une constante qu'on choisira de manière à satisfaire à la relation

$$(6) \quad \lambda \iint A(x, y) v(x, y) dx dy = \int_c \varphi(s) ds.$$

Supposons d'abord qu'on ait

$$\alpha = \iint A(x, y) dx dy \neq 0.$$

On parviendra alors finalement à l'équation intégrale

$$(7) \quad v(x, y) - \frac{\lambda}{2\pi} \iint \Gamma''(x, y; \xi, \eta) A(\xi, \eta) v(\xi, \eta) d\xi d\eta = \frac{\int_c \varphi(s) ds}{\lambda \alpha} + u''(x, y),$$

en posant

$$\Gamma'' = \Gamma'(x, y; \xi, \eta; 0) - \frac{1}{\alpha} \iint A(x, y) \Gamma'(x, y; \xi, \eta; 0) dx dy,$$

$$u''(x, y) = u'(x, y; 0) - \frac{1}{\alpha} \iint A(x, y) u'(x, y; 0) dx dy.$$

La présence de $\frac{1}{\lambda}$ au second membre de (7) montre que $\lambda = 0$ est un pôle *simple* de $v(x, y)$; on doit donc écrire

$$(8) \quad v(x, y) = \frac{\int \varphi(s) ds}{\lambda \alpha} + v_0(x, y) + \lambda v_1(x, y) + \dots + \lambda^n v_n(x, y) + \dots$$

Si au contraire $\alpha = 0$, en remplaçant $v(x, y)$ dans (6) par son expression tirée de (5), on mettra la condition (6) sous une autre forme; et en supposant maintenant

$$\iint \Lambda(\xi, \eta) d\xi d\eta \iint \Gamma(x, y; \xi, \eta; 0) \Lambda(x, y) dx dy \neq 0,$$

on arrivera à une équation de Fredholm avec $\frac{1}{\lambda^2}$ au second membre; $\lambda = 0$ est donc cette fois un pôle *double* de $v(x, y)$; et ainsi de suite. Dans tous les cas le mécanisme de Schwarz permettra d'établir l'existence de la suite infinie de *constantes caractéristiques*.

Il est clair que tout ce qui précède se généralise pour trois variables.

SPECTROSCOPIE. — *Sur l'existence des raies d'étincelle (enhanced lines) dans des flammes de diverses températures et sur les modifications qu'elles y éprouvent.* Note de MM. G.-A. HEMSALECH et C. DE WATTEVILLE, présentée par M. Deslandres.

On sait qu'il existe des différences entre le spectre d'arc et le spectre d'étincelle d'un même élément : en particulier, certaines raies visibles dans l'arc acquièrent une plus grande intensité relative dans l'étincelle dont le spectre peut même contenir des raies, parfois très fortes, qui, au premier abord, paraissent ne pas exister dans le spectre d'arc.

Jusqu'à une époque récente, la modification et la production de ces raies, regardées comme caractéristiques de l'étincelle, étaient attribuées à sa température élevée : on remarque, en effet, que leur intensité relative augmente avec la capacité du circuit de décharge. L'origine thermique assignée à ces raies, également appelées *enhanced* ou *renforcées*, leur avait fait prendre une grande importance dans la classification des étoiles dont elles semblaient fournir un criterium de la température. Déjà les recherches de MM. Hartmann et Eberhardt avaient montré que, dans certaines condi-

tions, quelques-unes des raies observées jusqu'alors uniquement dans l'étincelle pouvaient se présenter dans l'arc. La question des raies d'étincelle a de nouveau été traitée récemment par MM. Fabry et Buisson ⁽¹⁾ et par M. Duffield ⁽²⁾. Il résulte de ces travaux que les raies d'étincelle existent également toujours dans l'arc, mais qu'elles y sont localisées au voisinage des électrodes, ce qui leur fait donner par M. Duffield le nom de *raies polaires*.

La considération des raies que nous avons trouvées, dans le cas du fer, au cours des recherches que nous poursuivons en commun, nous semble pouvoir apporter une contribution à cette question. En effet, en examinant nos listes, il nous a été permis de vérifier que certaines des raies dites caractéristiques de l'étincelle se trouvent dans le cône intérieur de la flamme et ne font partie exclusivement que de ce que nous avons appelé le *spectre supplémentaire* ⁽³⁾. Grâce à notre étude des flammes du gaz d'éclairage et de l'air, du gaz d'éclairage et de l'oxygène, et de l'hydrogène et de l'oxygène, on peut voir comment se comportent ces raies dans des sources qui représentent trois échelons de température ascendante.

Le Tableau suivant est extrait de notre liste générale des raies du fer. Il contient des raies qui ont une intensité relative plus forte dans l'étincelle que dans l'arc, d'après les données de MM. Exner et Haschek, auxquelles nous avons recours parce qu'elles sont bien comparables entre elles, ayant été obtenues par les mêmes expérimentateurs, à l'aide des mêmes appareils. Ce Tableau renferme également les raies polaires dont l'énumération vient d'être publiée par M. Duffield. Nous avons enfin comparé notre liste à celle des *enhanced lines* que M. Lockyer ⁽⁴⁾ donne pour le fer (on doit remarquer que, dans la partie visible du spectre, un grand nombre de ces raies peuvent nous avoir échappé, à cause de l'émission par nos flammes d'un fort spectre continu et des bandes du carbone). La première colonne renferme les longueurs d'onde des raies d'après MM. Kayser et Runge; les trois suivantes donnent les intensités relatives observées dans les flammes étudiées, ces intensités étant évaluées d'après le système de Rowland auquel nous avons déjà fait allusion ⁽⁵⁾. Il est important de remarquer qu'il a été procédé à ces évaluations avant l'examen du point particulier dont il est question dans cette Note, et, par suite, en dehors de toute idée préconçue. Les cinquième et sixième colonnes renferment les intensités relatives des raies dans l'étincelle et dans l'arc. Enfin, la dernière colonne indique le caractère de la raie.

⁽¹⁾ FABRY et BUISSON, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 751.

⁽²⁾ W.-G. DUFFIELD, *Astrophysical Journal*, t. XXVII, 1908, p. 260.

⁽³⁾ G.-A. HEMSALECH et C. DE WATTEVILLE, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 859.

⁽⁴⁾ Publié par le *Solar Physics Committee*, London, 1906.

⁽⁵⁾ HEMSALECH et DE WATTEVILLE, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 962.

Intensités relatives.

Longueurs d'onde.	Flammes.					Remarques.
	Air-gaz d'éclai- rage.	Oxygène-gaz d'éclai- rage.	Oxygène- Hydrogène.	Étincelle.	Arc.	
2373,79	3	—	—	4	2	»
2382,15	2 $\frac{1}{2}$	—	—	10	3	Polar S.
2390,03	3	—	—	?	1	Polar S.
2430,16	0	—	—	3	»	Polar.
2445,68	0	—	—	2	1	Polar.
2447,81	2	—	—	2	1	»
2458,78	0	—	—	3	1	Polar.
2466,81	0	—	—	2	2	Polar S.
2474,88	7	0	—	2	2	Polar S.
2490,01	5	2	$\frac{1}{2}$	3	3?	Polar.
2490,98	4	3	2	2	5?	Polar A.
2491,50	4	3	2	2	2	Polar A.
2517,25	0	—	—	3	1	»
2521,09	0	—	—	3	1	»
2521,97	$\frac{1}{2}$	—	—	3	1	»
2526,30	00	—	—	3	1	Polar.
2533,86	0	—	—	5	2	Polar S.
2534,52	1	—	—	4	1	Polar.
2535,67	4	1	0	3	3	Polar S.
2536,90	0	—	—	3	2	Polar.
2538,98	0	—	—	3	1	Polar S.
2542,20	6	00	—	1	2	Polar S.
2544,83	3	—	—	?	2	Polar S.
2546,26	6	2 $\frac{1}{2}$	1	1	2	Polar S.
2549,63	6	2	1	?	3	Polar.

Intensités relatives.

Longueurs d'onde.	Flammes.					Remarques.
	Air-gaz d'éclai- rage.	Oxygène-gaz d'éclai- rage.	Oxygène- Hydrogène.	Étincelle.	Arc.	
2562,63	$\frac{1}{2}$	—	000	5	3	Polar S.
2563,53	0	—	000	4	3	Polar S.
2576,76	6	0	—	?	2	Polar S.
2582,50	2	—	—	?	2	Polar S.
2588,11	2 $\frac{1}{2}$	—	—	3?	2	Polar S.
2599,53	6	0	—	20	3	Polar.
2605,77	1	—	—	1	?	Polar S.

Intensités relatives.

Longueurs d'onde.	Flammes.					Remarques.
	Air-gaz d'éclairage.	Oxygène-gaz d'éclairage.	Oxygène- Hydrogène.	Étincelle.	Arc.	
2606,92	8	2	—	?	2	Polar S.
2611,94	0	—	—	10	4	Polar.
2613,91	00	—	—	8	3	Polar.
2728,90	1	—	—	2	1	»
2747,03	2	—	—	8	3	Polar.
2767,56	6	$\frac{1}{2}$?	5	3	Polar.
3227,88	3	$\frac{1}{2}$	—	5	4	»
3323,84	$\frac{1}{2}$	—	—	1	2	Polar S.
3863,87	00	0 (1)	—	1	1	} <i>Enhanced lines de Lockyer.</i>
3871,86	1	—	—	1	1	
3935,92	3	—	—	1	2	

On peut remarquer, en examinant ce Tableau, que c'est dans la flamme la moins chaude (gaz d'éclairage-air) que les raies dites d'étincelle ou de haute température sont le plus marquées, et qu'elles s'affaiblissent ou disparaissent dans les flammes plus chaudes. Les raies que M. Duffield appelle *polar A* (raies qui, tout en étant localisées au voisinage des électrodes, ont le caractère de raies d'arc) diminuent moins rapidement d'intensité que les raies *polar S* (*spark*, étincelle).

De ce qui précède il résulte que l'action de la température ne peut être considérée comme le facteur primordial de la production de ces raies. Sans vouloir présenter, pour le moment, une explication définitive du phénomène, nous pouvons dire qu'il nous semble que sa cause doit tenir à des actions chimiques ou électriques; on sait, en effet, que le cône intérieur de la flamme est électrisé négativement, tandis que l'enveloppe externe l'est positivement.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des chloroiridites alcalins.* Note de M. M. VÈZES, présentée par M. Troost.

Dans une Note publiée tout récemment dans ce Recueil (*Comptes rendus*, t. CXLVI, 15 juin 1908, p. 1267), M. Marcel Delépine annonce que les chloroiridites *alcalins* « s'obtiennent avec une rapidité et une facilité re-

(1) Très courte; n'existe qu'à la base du cône intérieur.

marquables par réduction, au moyen de l'oxalate neutre correspondant, des chloroiridates, mis en suspension ou dissous dans l'eau, et chauffés au bain-marie ».

Je crois devoir faire remarquer que ce mode de préparation des chlorosels alcalins inférieurs des métaux du platine (chloroplatinites, chloroiridites, etc.), en partant de leurs chlorosels alcalins supérieurs (chloroplatinates, chloroiridates, etc.), n'est pas aussi nouveau que M. Delépine semble le penser. Il y a dix ans qu'il a été signalé dans le cas du chloroplatinite de potassium (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIX, 1898, p. 879), et sept ans qu'il a été étendu au cas du chloroiridite (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, année 1900-1901, 18 juillet 1901, p. 112).

CHIMIE. — *Poids moléculaires des acides phosphoriques déterminés par la cryoscopie*. Note de M. H. GIRAN, présentée par M. G. Lemoine.

J'ai déterminé les poids moléculaires des trois acides phosphoriques par leur cryoscopie au moyen de l'acide acétique.

Acide métaphosphorique. — En solution acétique, le poids moléculaire de l'acide méta diminue avec le temps et tend vers une limite qui est d'autant plus faible que la dissolution est plus étendue.

a. Avec 1^g,022 d'acide méta pour 100^g d'acide acétique (1) :

	Temps :				
	1 ^h .	5 ^h .	29 ^h .	55 ^h .	79 ^h .
Poids moléculaire.....	343,5	275	185	170	166

b. Avec 0^g,804 d'acide méta pour 100^g d'acide acétique :

	Temps :				
	1 ^h .	5 ^h 30 ^m .	32 ^h .	57 ^h .	82 ^h .
Poids moléculaire.....	330	241	156,5	142,5	139

Les courbes qui représentent ces résultats, prolongées jusqu'au temps $t = 0$, aboutissent nettement à un poids moléculaire égal à 400, c'est-à-dire

(1) La dissolution de l'acide métaphosphorique dans l'acide acétique est très lente; on l'active par l'agitation. Les temps sont comptés à partir du temps moyen entre le commencement et la fin de la dissolution.

cinq fois $\text{PO}^3\text{H} = 80$. La formule de l'acide métaphosphorique est donc $(\text{PO}^3\text{H})^5$.

Acide pyrophosphorique. — On trouve, encore ici, un poids moléculaire qui diminue quand le temps augmente et qui tend vers une limite d'autant plus faible que la dilution est plus grande.

Quand on emploie l'acide pyro liquide, la dissolution est instantanée; on peut donc faire des mesures cryoscopiques peu de temps après, ce qui précise mieux l'allure de la courbe au voisinage du temps zéro et, en outre, ce temps zéro est plus nettement défini.

a. 13^g,558 d'acide pyro *liquide* dans 100^g d'acide acétique :

	Temps :						
	1 ^h .	2 ^h 30 ^m .	19 ^h .	41 ^h .	67 ^h .	91 ^h .	118 ^h .
Poids moléculaire, . .	468	448	367	332,5	320,5	313	310

b. 10^g,386 d'acide pyro *liquide* dans 100^g d'acide acétique :

	Temps :						
	0 ^h 30 ^m .	3 ^h .	18 ^h .	42 ^h .	68 ^h .	92 ^h .	116 ^h .
Poids moléculaire...	475	405	315	285	271	267	264

c. 3^g,6326 d'acide pyro *liquide* dans 100^g d'acide acétique :

	Temps :					
	1 ^h .	6 ^h .	28 ^h .	53 ^h .	78 ^h .	102 ^h .
Poids moléculaire.....	325	241	197	191	186	184

En représentant ces résultats par des courbes, on constate qu'elles indiquent toutes, au temps zéro, un poids moléculaire égal à 534, soit trois fois $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^3 = 178$. L'acide pyro liquide possède donc une molécule triple $(\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^3)^3$.

Même résultat avec l'acide pyro solide; dans ce cas l'expérience est plus difficile parce que l'acide solide se dissout très lentement dans l'acide acétique. Il faut agiter énergiquement, pendant assez longtemps, un poids connu d'acide pyro en morceaux en présence de l'acide acétique, pour obtenir une dissolution complète.

Avec 5^g,725 d'acide pyro *solide* pour 100^g d'acide acétique :

	Temps :					
	4 ^h .	9 ^h .	26 ^h .	54 ^h .	80 ^h .	105 ^h .
Poids moléculaire...	336	297,1	257,6	240,6	232,5	228

La courbe correspondante tend vers la même ordonnée à l'origine que celles qui ont été obtenues avec l'acide liquide.

L'acide pyro possède donc la même condensation moléculaire à l'état solide et à l'état liquide. Le poids moléculaire limite dû à la dilution est également du même ordre que celui que donnerait une solution acétique de même concentration préparée avec de l'acide pyro liquide.

Acide orthophosphorique. — J'ai obtenu les résultats suivants :

a. Avec 7^g,906 d'acide ortho *liquide* dans 100^g d'acide acétique :

	Temps :		
	0 ^h 30 ^m .	17 ^h .	47 ^h .
Poids moléculaire.....	128,5	128,0	127,1

b. Avec 7^g,4676 d'acide ortho *liquide* dans 100^g d'acide acétique :

	Temps :	
	0 ^h 30 ^m .	24 ^h .
Poids moléculaire.....	127,2	126,3

c. Avec 3^g,8805 d'acide ortho *liquide* dans 100^g d'acide acétique :

	Temps :	
	0 ^h 30 ^m .	20 ^h .
Poids moléculaire.....	124,5	122,5

d. Avec 1^g,8798 d'acide ortho *liquide* dans 100^g d'acide acétique :

	Temps :	
	0 ^h 30 ^m .	8 ^h .
Poids moléculaire.....	115,4	111,9

e. Avec 3^g,779 d'acide ortho *solide* dans 100^g d'acide acétique :

	Temps :	
	0 ^h 30 ^m .	18 ^h .
Poids moléculaire.....	122,3	120,3

On voit que, dans le cas de l'acide orthophosphorique, le poids moléculaire varie peu avec le temps. Les résultats obtenus sont tous compris entre le poids moléculaire normal $\text{PO}^4\text{H}^3 = 98$ et le poids moléculaire doublé $(\text{PO}^4\text{H}^3)^2 = 196$. On peut les interpréter en admettant que, dans ces expériences, la limite est très rapidement atteinte. Il en résulte néanmoins :

1^o Que la condensation moléculaire de l'acide ortho est la même à l'état liquide et à l'état solide ;

2° Que cette condensation est certainement supérieure à l'unité.

D'autre part, il est logique de penser que la diminution de condensation moléculaire qu'on observe en passant de l'acide méta à l'acide pyro doit continuer à se produire lorsqu'on passe de l'acide pyro à l'acide ortho; ce dernier doit donc avoir une condensation inférieure à 3, par conséquent égale à 2:

L'acide orthophosphorique solide ou liquide devra donc être représenté par la formule $(\text{PO}^4\text{H}^3)^2$.

CHIMIE. — *Sur les oxydes magnétiques du chrome.*

Note de M. IVAN SHUKOFF, présentée par M. H. Le Chatelier.

Certains des métaux, magnétiques ou non magnétiques, de la famille du fer, ont la propriété de donner quelques oxydes magnétiques. Le chrome est précisément dans ce cas. Par l'action ménagée de la chaleur sur CrO^3 ou sur CrO^2Cl^2 , on obtient des oxydes intermédiaires qui, suivant les conditions de leur préparation, peuvent être ou n'être pas magnétiques. On s'est proposé ici de définir les conditions de production des oxydes magnétiques.

CrO^3 , chauffé jusqu'à 330°, se décompose brusquement, en perdant de l'oxygène, avec un grand dégagement de chaleur, et la température s'élève plus ou moins au-dessus de la température initiale suivant la rapidité de l'échauffement. Il se forme une masse noire qui, par l'action plus prolongée de la chaleur, perd encore de l'oxygène et se transforme finalement en Cr^2O^3 . L'analyse de ces produits montre une composition assez variable d'une expérience à l'autre, la proportion d'oxygène qu'ils perdent encore à la calcination pouvant varier de 13,2 à 18,2 pour 100. Enfin, ces oxydes peuvent, à composition semblable, être ou n'être pas magnétiques suivant les cas. L'étude des conditions de leur formation montre que, pour l'obtention d'oxydes magnétiques, il faut que la température de la masse s'élève pendant la réaction au moins à 500°-510°. Les oxydes produits au-dessous de cette température ne présentent que des propriétés magnétiques extrêmement faibles.

Il résulte donc de ces premières observations qualitatives que la décomposition de l'acide chromique donne habituellement un mélange de différents oxydes, dont l'un au moins peut se présenter sous deux états différents : une variété fortement magnétique et une autre très faiblement magnétique. Pour déterminer la composition précise de l'oxyde magnétique, on a fait des mesures du magnétisme spécifique de différents oxydes magnétiques de composition variable et cherché pour quelle composition

les propriétés magnétiques étaient le plus développées. Les mesures ont été faites avec l'appareil de MM. Curie et Chéneveau. Le Tableau ci-dessous résume quelques-unes des mesures faites. La première colonne donne la perte à la calcination, c'est-à-dire la composition de l'oxyde, la seconde, la température à laquelle la réaction s'est maintenue, et enfin la troisième, le magnétisme spécifique.

O pour 100.	T.	K. 10 ⁻⁶ .
16,7	510-515°	1800°
14,1	505-510	6800
13,8	515-520	6450
13,2	500-510	6600

Dans toutes les expériences le maximum des propriétés magnétiques correspond à des pertes à la calcination comprises entre 13,3 pour 100 et 14,1 pour 100.

Or, la perte de 13,6 pour 100 est celle de l'oxyde représenté par la formule



Le point de transformation magnétique de cet oxyde se trouve à la température de 120°-130°.

Un oxyde de la même composition, donnant une perte à la calcination de 13,7 pour 100, mais préparé à une température ne s'étant pas élevée au-dessus de 485°, n'a au contraire présenté qu'un magnétisme spécifique de 97, c'est-à-dire 70 fois moindre que celui de la variété magnétique.

L'oxyde obtenu par la décomposition de CrO^2Cl^2 serait environ trois fois plus magnétique que le composé précédent. Il se présente avec une apparence cristalline et ne perd à la calcination que 3,5 à 4 pour 100 d'oxygène. Nous nous proposons d'en continuer l'étude.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les tellures d'arsenic et de bismuth. Constante cryoscopique du tellure.* Note de M. H. PÉLABON, présentée par M. D. Gernez.

Le tellure fondu dissout facilement l'arsenic. Le liquide obtenu, d'abord gris blanc pour une faible teneur en arsenic, prend une teinte de plus en plus foncée et finalement noire quand la proportion d'arsenic augmente dans le mélange.

La température de solidification de ce liquide décroît très rapidement et très régulièrement depuis 452° , point de fusion du tellure, jusqu'à 329° , température de solidification du mélange formé de 3^{at} de tellure pour 1^{at} d'arsenic.

Si l'on fait croître encore la proportion d'arsenic, la température de solidification croît, passe par une valeur maxima 362° pour le composé As^2Te^3 , puis baisse faiblement, prend la valeur 355° pour le mélange $9\text{As} + 11\text{Te}$; elle croît de nouveau et conserve finalement la valeur 358° pour tous les mélanges qui renferment plus de 1^{at} d'arsenic pour 1^{at} de tellure. Malgré la faible baisse de température après le maximum, celui-ci est nettement accusé.

Le composé As^2Te^3 est cristallisé en longues aiguilles, les cristaux sont d'un blanc d'argent légèrement jaunâtre. Les mélanges qui renferment plus de 1^{at} d'arsenic pour 1^{at} de tellure perdent facilement de l'arsenic quand on les chauffe. Refroidis brusquement après fusion, ils donnent un solide noir vitreux totalement différent comme aspect du solide gris blanc qu'on obtient par refroidissement lent des mêmes liquides.

Enfin, quand il y a dans le mélange plus de 2^{at} d'arsenic pour 1^{at} de tellure, on peut, en le portant à une température suffisamment élevée, obtenir un liquide, mais à condition d'opérer en tube scellé. En laissant refroidir le tube, on constate que le liquide entre en ébullition et que de l'arsenic cristallisé se dépose sur les parois du tube. Si l'on extrait le solide obtenu au fond du tube et qu'on le chauffe dans un gaz inerte, il perd de l'arsenic avant de fondre; de l'arsenic libre cristallise également dans le liquide obtenu, qui se solidifie toujours à 358° .

La courbe de fusibilité des mélanges de bismuth et de tellure peut être entièrement déterminée. Elle part du point de fusion du tellure (452°), se compose d'une partie presque rectiligne qui aboutit à un point d'ordonnée 410° correspondant au mélange eutectique qui renferme environ 15 pour 100 de bismuth. A partir de ce point et pour des mélanges plus riches en bismuth, la température de solidification croît, passe par un maximum 583° pour le composé Bi^2Te^3 , puis baisse régulièrement jusqu'à 263° . Cette température est celle de la solidification d'un eutectique qui renferme environ 1 pour 100 de tellure. La température de solidification croît ensuite jusqu'à 270° , point de fusion du bismuth.

Il résulte de ce qui précède que, si l'on ajoute au tellure une faible proportion d'arsenic ou de bismuth, il y a formation des composés As^2Te^3 et Bi^2Te^3 qui se dissolvent dans l'excès de tellure; l'étude de la solidification de ces solutions conduit à la détermination de la constante cryoscopique du tellure.

Si nous désignons par P le poids de tellure dissous dans 100^g de tellure, par C l'abaissement du point de solidification, on a les résultats suivants :

Tellurure d'arsenic $\text{As}^2\text{Te}^3 = 533$:

P.....	39,6	21,6	11
C.....	64°	27°	12°
$\frac{C}{P}$	1,61	1,25	1,09

L'abaissement à l'origine a pour valeur $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 0,97$ et la constante cryoscopique

$$K = \left(\frac{C}{P}\right)_0 M = 0,97 \times 533 = 517.$$

Tellurure de bismuth $\text{Bi}^2\text{Te}^3 = 800$:

P.....	16,6	10,6	6,3
C.....	35°	15°	7°
$\frac{C}{P}$	2,1	1,41	1,1

Ce qui donne $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 0,66$,

$$K = \left(\frac{C}{P}\right)_0 M = 0,66 \times 800 = 528.$$

D'autres tellurures que j'ai étudiés et qui sont solubles dans le tellure ont donné :

Tellurure d'étain : $\text{SnTe} = 246,5$	$K = 510$
Tellurure d'argent : $\text{Ag}^2\text{Te} = 343,5$	$K = 535$
Tellurure de plomb : $\text{PbTe} = 334,5$	$K = 515$
Tellurure d'antimoine : $\text{Sb}^2\text{Te}^3 = 623$	$K = 517$

Les valeurs extrêmes sont 510 et 535; on peut prendre pour constante cryoscopique 520. Ce nombre diffère peu des autres nombres trouvés.

Robertson⁽¹⁾ a démontré que si l'on désigne par L la chaleur de fusion d'un élément de poids atomique supérieur à 40, par ϖ son poids atomique, T sa température absolue de fusion, φ son volume atomique, on a la relation

$$\frac{\varpi L}{T^3 \sqrt{\varphi}} = \text{const.}$$

(1) ROBERTSON, *Journal of the chemical Society*, t. LXXXI, 1902, p. 1233.

En appliquant cette formule au tellure on trouve pour valeur de L un nombre compris entre 20^{Cal} et 21^{Cal} .

D'autre part, on sait que la constante cryoscopique K est donnée par la formule

$$K = \frac{0,02 T^2}{L}.$$

En donnant à L les valeurs extrêmes 20 et 21, on trouve pour K les nombres 500 et 515. Il est intéressant de constater que ces nombres diffèrent peu du nombre 520 que donne l'expérience.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de synthèse des cycles azotés.*

Note de M. L.-J. SIMON.

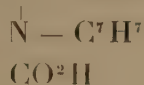
Instruit par l'étude des condensations de l'éther oxalacétique avec les amines aromatiques ⁽¹⁾, j'ai répété avec la collaboration de M. Boulín l'action de l'acide pyruvique sur la paratoluidine en vue de recueillir sur le mécanisme de cette réaction et sur la genèse des composés qui s'y produisent un complément qui manquait à ma première étude.

L'opération a été faite à froid en solution chloroformique en employant les constituants tout à fait purs en proportion équimoléculaire. Le produit obtenu a été soigneusement lavé au chloroforme. Chaque essai portant sur 88^g d'acide fournit 135^g de produit et nécessite 2^{kg} de chloroforme.

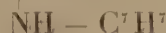
Le produit principal de la réaction présente au plus haut degré le caractère d'une substance de transition. Elle s'altère plus ou moins vite sous l'action des solvants et sous l'action de la chaleur. Elle s'altère même sous la seule action du temps; cette altération peut se traduire par un changement de teinte ou passer inaperçue. Cette substance ne peut donc être purifiée et est très difficile à obtenir en tout état de pureté; il est, par suite, délicat d'en indiquer une analyse définitive. Néanmoins après examen d'échantillons préparés avec un soin spécial, et enhardi par des suggestions théoriques, j'ai modifié mon opinion primitive sur la constitution de ce corps.

(¹) L.-J. SIMON et A. CONDUCHÉ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XII, 1907, p. 5. — L.-J. SIMON et CH. MAUGUIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XIII, 1908, p. 361.

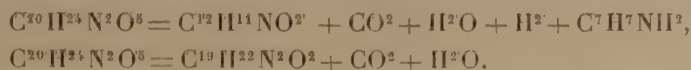
Ce ne serait pas comme je l'avais admis ⁽¹⁾ un acide toluilpyruvique $\text{CH}^3 - \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$ mais un produit de plus grande complexité moléculaire



$\text{CH}^3 - \text{C} - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CO}^2\text{H}$ résultant, comme on le voit, de la condensation de deux molécules plus simples $\text{CH}^3 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CO}^2\text{H}$.



Action de l'eau. — L'eau froide altère peu à peu cette substance; l'eau bouillante lui fait subir rapidement la même transformation qu'on peut représenter par l'ensemble des deux formules



L'action répétée de l'eau bouillante enlève de la paratoluidine et un acide quino-
léique (réaction I); il reste ensuite un solide brun noir qui, soumis à l'action du chlo-
roforme, lui cède des matières résineuses et laisse un produit neutre (réaction II). La
première réaction est prépondérante; ainsi 100^g du produit initial donnent 40^g à 45^g de
la substance acide et 6^g à 7^g de l'autre.

Nous allons maintenant examiner la nature et la genèse de ces deux produits.

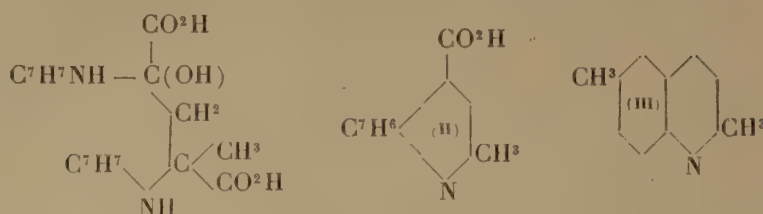
Le premier est un acide faible déplaçant le gaz carbonique de ses sels, mais ne rougissant pas l'hélianthine. C'est un acide 2.6-diméthylquinoléine-carbonique : en effet, soumis à l'action de la chaleur, il se décompose à 265° en donnant la 2.6-diméthylquinoléine.

Cette base s'obtient plus avantageusement et plus pure en chauffant l'acide avec un excès de chaux sodée et redistillant l'huile ainsi obtenue. Cette base distille à 165° sous pression réduite et fond à 55°. Elle a été identifiée avec la 2.6-diméthylquinoléine au moyen de l'irazol fondant à 137° qu'elle forme avec l'aldéhyde benzylique. Chauffée avec l'anhydride phtalique et le chlorure de zinc, elle donne une substance jaune d'or semblable à la quinophthalone ou jaune de quinoléine et fondant comme celle-ci aux environs de 235°.

Cette production de diméthylquinoléine (III) nous renseigne sur la con-

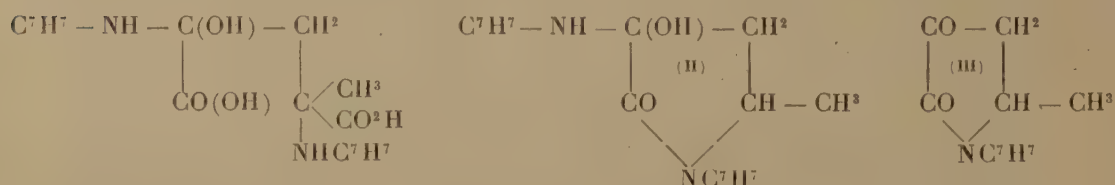
(¹) L.-J. SIMON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. IX, 1896, p. 433. L'adoption de cette manière de voir entraînerait la disparition dans la série grasse des acides anilés et ne laisserait subsister que ceux de la série aromatique que j'ai isolés (*loc. cit.*).

stitution et la genèse de l'acide qui l'a fournie (II) :



L'acide 2-6-diméthylquinoléinecarbonique est très peu soluble dans l'alcool froid; mais en présence de gaz chlorhydrique il s'y dissout et fournit l'éther correspondant fondant à 74° .

Le second produit obtenu accessoirement dans l'action de l'eau sur le produit de condensation de l'acide pyruvique et de la paratoluidine se comporte tout autrement : l'action du gaz chlorhydrique en solution alcoolique arrache une molécule de paratoluidine et laisse une substance plus fusible (110°) et plus soluble qui peut être considérée comme une méthyltolylcétopyrrolidone (III); cette réaction jointe à ses autres propriétés nous conduit à représenter de la manière suivante la constitution et la genèse du second produit (II) :



Cette transformation du produit initial en un mélange de substances azotées cycliques se produit suivant le même mode essentiel en présence d'alcool ou même, bien que plus lentement, en présence d'éther ou de chloroforme. De l'étude qui précède, outre ses résultats pratiques (¹), il résulte, sur la genèse des composés cycliques azotés rencontrés dans la réaction envisagée, une vue plus précise d'accord avec la conception d'ensemble que j'ai antérieurement dégagée (²) des synthèses effectuées dans la série quinoléique.

(¹) 1^{kg} d'acide pyruvique permet d'obtenir environ 650g d'acide diméthylquinoléique ou 325g de diméthylquinoléine.

(²) *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 138.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le procédé de Messinger et Vortmann pour le dosage de quelques phénols. Séparation de l'acide salicylique.* Note de M. J. BOUGAULT, présentée par M. A. Haller.

Ayant eu besoin de doser l'acide salicylique et de le séparer de divers acides aromatiques (ac. benzoïque, ac. cinnamique, etc.), j'ai songé à utiliser le procédé décrit par Messinger et Vortmann pour le dosage de plusieurs composés phénoliques (phénol, thymol, acide salicylique, etc.)⁽¹⁾.

Le dosage se fait assez bien et donne des résultats utilisables, quoique en général un peu forts.

Mais l'étude des produits de la réaction, qui m'intéressaient au point de vue de la séparation des acides accompagnant l'acide salicylique, m'a fourni des résultats différents de ceux signalés par Messinger et Vortmann, tant pour l'acide salicylique que pour le phénol, qu'accessoirement j'ai été conduit à étudier aussi.

I. Les auteurs cités avaient obtenu, par l'action de l'iode et de la potasse, avec le phénol, un composé rouge violacé auquel ils avaient attribué la formule $C^6H^3I^2OI$ (diiodophénol-iode), comportant l'existence, admise pour la première fois, d'un éther hypoiodéux de la fonction phénol. Avec l'acide salicylique, ils avaient obtenu un produit, également rouge violacé, qu'ils représentaient par la formule $C^6H^3I(OI)CO^2K$, c'est-à-dire qu'ils en faisaient le sel de potassium de l'éther hypoiodéux d'un acide salicylique monoiodé.

Or j'ai constaté que, en réalité, l'action de l'iode en présence des alcalis, sur le phénol aussi bien que sur l'acide salicylique, conduit toujours finalement à un seul et unique composé $(C^6H^2I^2O)^x$ qui n'est autre que le *corps rouge* de Lautemann⁽²⁾ dont Messinger et Vortmann ne paraissent pas avoir eu connaissance. Le soi-disant diiodophénol-iode n'est qu'un mélange du *corps rouge* de Lautemann et de triiodophénol 1.2.4.6 (Pf. 157°); le soi-disant sel de potassium de l'éther hypoiodéux d'un acide salicylique monoiodé n'est qu'un mélange du même *corps rouge* avec le sel de potassium de l'acide 3.5-diiodosalicylique, très peu soluble dans l'eau.

Étant donnée l'extrême insolubilité du *corps rouge* de Lautemann, on peut l'utiliser pour le dosage et la séparation de l'acide salicylique (et aussi du phénol, bien que cela présente moins d'intérêt).

(¹) *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. XXII, 1889, p. 2313, et t. XXIII, 1890, p. 2755.

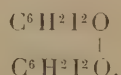
(²) *Liebig's Annalen*, t. CXX, 1861, p. 309.

Soit un mélange de 0^g,100 d'acide salicylique et 0^g,200 d'acide cinnamique, par exemple; on dissout dans 50^{cm}³ d'eau additionnée de 1^g de carbonate de sodium sec. On ajoute de l'iode en excès et l'on porte au bain-marie bouillant pendant 20 minutes. Finalement on maintient à l'ébullition à reflux pendant 10 minutes, en ajoutant un peu d'iode de temps en temps, de manière qu'il y en ait toujours un excès. La transformation de l'acide salicylique en *corps rouge* est alors complète. On enlève l'excès d'iode par du sulfite de sodium et l'on reçoit le précipité sur un creuset de Gooch garni d'amiant. Le poids du précipité sec multiplié par $\frac{138}{344}$ donne le poids d'acide salicylique cherché.

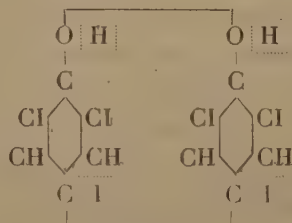
Les eaux mères acidulées par HCl et agitées avec l'éther permettent d'en retirer la totalité de l'acide cinnamique, qui n'a nullement été intéressé par la réaction. Les résultats sont très exacts.

L'acide paraoxybenzoïque se comporte comme l'acide salicylique.

II. La constitution du *corps rouge* de Lautemann a été étudiée par Benzinger et Kämmerer (¹), qui l'ont nommé *tétraiododiphénylènequinone*, en lui attribuant la formule



Cette constitution me paraît s'accorder avec le processus de la transformation du triiodophénol 1.2.4.6 en *corps rouge* sous l'influence de l'iode. Ce triiodophénol se dissout sans altération dans une solution diluée de carbonate de sodium; mais, dès qu'on ajoute de l'iode, il se forme le précipité rouge en question. Or si l'on titre l'iode après acidulation, on retrouve tout l'iode qu'on a ajouté en vue de cette transformation. Ce fait s'explique en supposant que deux réactions inverses se produisent simultanément : l'une qui consomme de l'iode pour oxyder la fonction phénol et la transformer en quinone, et l'autre qui régénère de l'iode en provoquant la liaison des deux molécules de diiodoquinone, comme l'indique le schéma ci-dessous, qui n'est que le développement de la formule de Benzinger et Kämmerer :



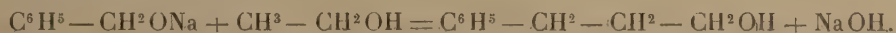
(¹) *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. XI, 1878, p. 557.

Au total, il y aurait élimination de HI de chaque molécule de triiodophénol sans entrée en jeu apparente de l'iode, bien que, comme je l'ai indiqué plus haut, la réaction n'ait lieu qu'en présence de ce métalloïde.

Il est naturel de penser que l'aristol du thymol, qui présente tant d'analogie avec le *corps rouge* de Lautemann, doit avoir une constitution analogue; si cela est, l'existence des éthers hypoïodeux (d'ailleurs théoriquement possible) reste encore à démontrer.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur trois alcools primaires nouveaux résultant de la condensation du benzylate de sodium avec les alcools propylique, butylique et isoamylique.* Note de M. MARCEL GUERBET, présentée par M. A. Haller.

Le benzylate de sodium, chauffé à 220° avec l'alcool éthylique, réagit sur lui, comme je l'ai montré (1), en donnant naissance à l'alcool benzyléthyl-lique, suivant l'équation



En réagissant d'une manière analogue sur l'alcool propylique, le benzy-
late de sodium m'avait donné de même un alcool inconnu jusque-là et
répondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}$. Je viens établir aujourd'hui la constitu-
tion de cet alcool, qui doit être considéré comme l'alcool méthylbenzyl-
éthyl-lique $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OH}$, et généraliser la réaction
qui lui a donné naissance, en montrant qu'elle s'effectue de même entre le
benzylate de sodium et les alcools butylique et isoamylique.

Cette réaction n'est d'ailleurs que l'application à la série aromatique de
la méthode de condensation des alcools avec les alcoolates alcalins, dont j'ai
eu l'honneur d'entretenir plusieurs fois déjà l'Académie (2).

De même que les alcools éthylique et propylique, les alcools butylique
et isoamylique réagissent sur le benzylate de sodium, suivant les équations



Dans le premier cas, on obtient l'alcool éthylbenzyléthyl-lique



(1) M. GUERBET, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 298.

(2) M. GUERBET, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, CXXXII, CXXXVII.

dans le second cas, il se forme un alcool benzylamylique qui, très probablement, répond à la constitution de l'alcool isopropylbenzyléthylique



Je ne décrirai pas le mode de préparation de ces alcools, qui est identique à celui décrit antérieurement pour les alcools benzyléthylique et méthylbenzyléthylique.

L'alcool méthylbenzyléthylique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CH}^2\text{OH}$ est un liquide incolore, huileux, bouillant sans décomposition à $244^\circ\text{--}246^\circ$ (corr.). Son odeur rappelle un peu celle du lilas; sa densité est $D_0^{20} = 0,9841$, et sa formule $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$.

Sa phényluréthane cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à $62^\circ\text{--}63^\circ$.

Son éther acétique est un liquide incolore, bouillant à $260^\circ\text{--}262^\circ$ (corr.).

Pour établir la constitution de cet alcool, je l'ai transformé en acide correspondant $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$, dont les propriétés, rapprochées de celles de l'acide méthylbenzylacétique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CO}^2\text{H}$ déjà connu ⁽¹⁾, montrent qu'il lui est identique. Il bout, en effet, comme lui, à 270° et cristallise dans l'eau en petits cristaux aplatis, fusibles à 37° ; de plus, son amide fond à $108^\circ\text{--}109^\circ$ comme l'amide méthylbenzylacétique ⁽²⁾.

Dans la condensation du benzyrate de sodium avec l'alcool propylique, le radical benzyle s'est donc fixé à la molécule de cet alcool par l'atome de carbone voisin du groupement fonctionnel.

L'alcool éthylbenzyléthylique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{C}^2\text{H}^5) - \text{CH}^2\text{OH}$ résulte de l'action du benzyrate de sodium sur l'alcool butylique normal. C'est un liquide incolore, huileux, possédant une odeur analogue à celle du précédent. Sa densité est $D_0^{20} = 0,9780$. Il bout sans décomposition à $258^\circ\text{--}261^\circ$ (corr.) et répond à la formule $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$.

Son éther acétique $\text{C}^{11}\text{H}^{18} - \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ bout à $275^\circ\text{--}276^\circ$ (corr.).

La constitution de cet alcool a été établie en le transformant en acide correspondant par la méthode de Dumas et Stas. L'acide obtenu, de formule $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^2$, bout à $173^\circ\text{--}175^\circ$ sous 13^{mm} de pression, comme l'acide éthylbenzylacétique



préparé antérieurement par MM. Anschütz et Berns ⁽³⁾. De plus, son anilide fond à $89^\circ\text{--}90^\circ$ comme l'anilide éthylbenzylacétique.

L'enchaînement du radical benzyle avec l'alcool butylique s'est donc fait encore par le carbone voisin du groupement fonctionnel.

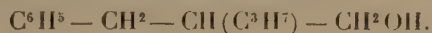
L'alcool benzylamylique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{C}^5\text{H}^{10}\text{OH}$ est un liquide incolore, huileux, bouillant sans décomposition à $272^\circ\text{--}274^\circ$ (corr.). Il répond à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}$. Sa densité est $D_0^{20} = 0,9687$.

(1) CONRAD et BISCHOFF, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. CCIV, p. 181.

(2) EDELEANU, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XX, p. 618.

(3) ANSCHÜTZ et BERNs, *Lieb. Ann. d. chem.*, t. CCLXI, p. 307.

Sa constitution n'a pas encore été établie expérimentalement; mais il n'est pas téméraire d'admettre, par analogie, qu'ici encore le reste benzyle s'est fixé à l'atome de carbone voisin du groupement fonctionnel de l'alcool isoamylique : l'alcool benzylamylique serait alors l'alcool isopropylbenzyléthylique



Son éther acétique $\text{C}^{12}\text{H}^{17} - \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ bout à $279^\circ\text{--}281^\circ$ (corr.).

Oxydé par la potasse à 230° , l'alcool benzylamylique donne l'acide correspondant, l'acide benzylvalérique $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^2$, liquide incolore, huileux, à odeur de valériane, bouillant à $305^\circ\text{--}308^\circ$ (corr.).

Le sel de potassium de cet acide cristallise dans l'eau en longues aiguilles incolores difficiles à séparer de leur eau mère. Son sel de baryum $(\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^2)^2\text{Ba}$ cristallise dans l'alcool à 80° en fines aiguilles très solubles dans l'eau. Son sel d'argent $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^2\text{Ag}$ est à peu près insoluble dans l'eau; il s'altère à la lumière.

L'éther éthylique de l'acide benzylvalérique possède une forte odeur de fruits; il bout à $274^\circ\text{--}276^\circ$ (corr.).

Le chlorure d'acide $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{ClO}$ est un liquide incolore, distillant à $156^\circ\text{--}158^\circ$ (corr.) sous 22^{mm} de pression.

L'amide $\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{AzO}$ cristallise dans l'eau en fines aiguilles incolores, fusibles à $94^\circ\text{--}95^\circ$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les bis-azoïques.*

Note de M. H. DUVAL, présentée par M. A. Haller.

J'ai indiqué, il y a quelque temps (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1222), quelle était l'action de l'acide azoteux sur le *o-o*-diaminodiphénylméthane-*p-p*-dicarbonate d'éthyle, je vais maintenant chercher à généraliser cette réaction et voir l'influence de la nature des groupements substitués.

J'étudierai l'action de l'acide nitreux sur les dérivés orthodiaminés :

De l'acide diphénylméthane-*p-p*-dicarbonique;

Du diphénylméthane-*p-p*-dinitrile;

Du *p-p*-diacétyldiphénylméthane;

Du diphénylméthane;

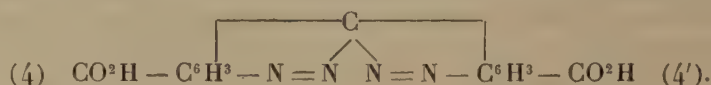
Du diacétyldiaminodiphénylméthane.

Tandis que l'action de l'acide azoteux sur les trois premiers composés est analogue et fournit exclusivement un bis-azoïque, l'action de ce même acide sur les deux derniers donne lieu à la formation simultanée de phénol et de bis-azoïque en proportions variables suivant les conditions de l'opération.

Parmi ces composés, les uns, sous l'action de la chaleur, fusent à une température supérieure à 300° , comme les bis-azoïques de l'acide diphénylmé-

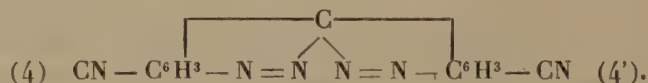
thane-dicarbonique, du diphenylméthane-dinitrile et du diacétyldiaminodiphenylméthane; les autres se décomposent comme le bis-azodiacétyldiphenylméthane et le bis-azodiphenylméthane; ce point de décomposition est situé vers 300° pour le premier et à 210° pour le second de ces composés.

Acide bis-azodiphenylméthane-dicarbonique. — Ce composé pourrait être obtenu par saponification de son éther éthylique, mais en outre que ce procédé donne de très mauvais rendements, il ne nous renseigne pas sur l'influence de la nature des substitutions dans la formation des bis-azoïques. Par contre, la diazotation de l'acide diaminodiphenylméthane-dicarbonique fournit avec un excellent rendement le bis-azoïque qu'il suffit d'essorer et de laver. On le fait ensuite cristalliser dans la pyridine, avec laquelle il forme un sel très peu soluble dans ce solvant, mais très soluble dans l'eau, et qui se décompose par dessiccation à la température de 120°, en donnant l'acide libre cristallisé. Insoluble dans les solvants organiques usuels, sauf la pyridine, il fuse au-dessus de 300°.



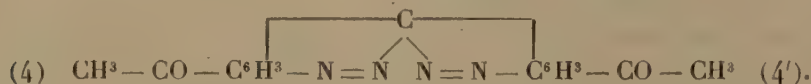
Bis-azodiphenylméthanedinitrile. — On diazote le diaminodiphenylméthane-dinitrile dont j'ai indiqué récemment le procédé de préparation; on chauffe ensuite, laisse reposer, essore, lave et fait cristalliser dans la pyridine.

Insoluble dans les solvants organiques usuels, très peu soluble dans la pyridine, il fuse au-dessus de 350°.



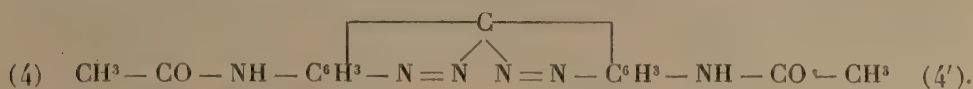
Bis-azodiacétyldiphenylméthane. — La diazotation du diaminodiacétyldiphenylméthane fournit le bis-azodiacétyldiphenylméthane qu'on essore, lave et fait cristalliser dans la pyridine.

Cristaux jaune vif peu solubles dans l'acide acétique, la pyridine, le xylène; insolubles dans l'alcool et l'éther et se décomposant vers 300°.



Bis-azodiacétyldiaminodiphenylméthane. — Pour obtenir ce dérivé, on diazote l'acétyltétraminodiphenylméthane dissous dans un excès d'acide sulfurique en solution à 3 pour 100, puis on laisse pendant 24 heures le tétrazoïque se décomposer lentement à la température ordinaire. On essore ensuite, reprend le précipité par une solution alcaline très étendue, essore, lave et fait enfin cristalliser le résidu dans la pyridine après traitement au noir animal.

Cristaux rouges très peu solubles dans l'acide acétique et la pyridine, insolubles dans l'éther, le chloroforme, et fusant au-dessus de 300°.

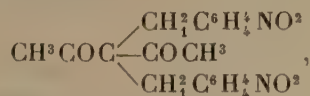


D'après ces exemples, il paraît rationnel de conclure qu'une substitution électronégative, sur le noyau du diphenylméthane, semble favoriser la formation des bis-azoïques du type ci-dessus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de condensation des chlorures de benzyle o- et p-nitrés avec l'acétylacétone.* Note de M. MECH, présentée par M. A. Haller.

L'action des chlorures de benzyle o- et p-nitrés sur l'acétylacétone a été étudiée dans une Note précédemment insérée aux *Comptes rendus* (1).

Dérivés du chlorure de benzyle p-nitré. — L'action du chlorure de benzyle p-nitré, outre le dérivé disubstitué



avait permis d'obtenir la p-nitrophénylbutanone



que son oxime et sa phénylhydrazone ont bien caractérisée.

L'étude de ce dérivé a été complétée par la préparation de sa semicarbazone. Ce corps, qui se précipite par addition d'une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide à une solution alcoolique de p-nitrophénylbutanone et d'acétate de potassium, se présente sous forme d'une poudre blanche fondant à 198°,5, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, soluble dans les acides.

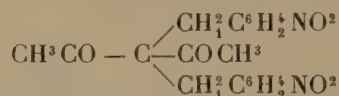
La p-nitrophénylbutanone, en solution alcoolique, a été réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique. Le produit, saturé par le carbonate de sodium et épuisé à l'éther, laisse, par évaporation du dissolvant, un liquide rougeâtre, sirupeux, miscible à

(1) H. MECH, *Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 751.

l'alcool et à l'éther, soluble dans les acides. Ce liquide, abandonné dans le vide sulfurique, se prend en une masse solide jaune, qui fond et paraît se décomposer vers 195° et qui, exposée à l'air, absorbe rapidement la vapeur d'eau en redonnant le liquide rougeâtre. Celui-ci, en solution dans l'alcool, chauffé avec de l'acétate de potassium et une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide, puis additionné de quelques gouttes de potasse, donne, par évaporation, des cristaux incolores, fondant à 153° en dégageant du gaz ammoniac, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles dans les acides et réduisant le réactif cupro-potassique. L'analyse de ce corps a montré qu'il s'agit de la semicarbazone de la *p*-aminophénylbutanone



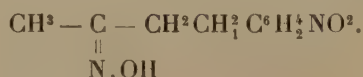
Dérivés du chlorure de benzyle-o-nitré. — La formation du dérivé disubstitué



avait été signalée dans la Note ci-dessus indiquée, en même temps que la formation d'un liquide goudronneux.

Bien qu'il n'ait pas été possible d'isoler l'*o*-nitrophénylbutanone elle-même, l'existence de ce corps dans le goudron obtenu a pu être mise en évidence par la préparation de son oxime et de sa semicarbazone.

L'*o*-nitrophénylbutanoxime a été obtenue en chauffant pendant 2 heures, avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de sodium, dans l'alcool, le goudron précipité par addition d'eau dans le produit de la réaction du chlorure de benzyle-*o*-nitré sur l'acétylacétone sodée. Le produit filtré, exposé dans le vide sulfurique pendant 2 semaines, a donné des cristaux qui ont été essorés, lavés avec un peu d'alcool et recristallisés dans l'alcool. L'analyse a conduit à la formule



Ce corps se présente en cristaux incolores, fondant à 97°, très solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide chlorhydrique, réduisant le réactif cupropotassique.

La semicarbazone de l'*o*-nitrophénylbutanone $\text{CH}^3 - \text{C} - \text{CH}^2\text{CH}_1^2\text{C}^6\text{H}_2^1\text{NO}^2$ a été



obtenue en ajoutant à une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide une solution alcoolique du goudron contenant la cétone et d'acétate de potassium. Un peu de goudron se sépare, puis par agitation se prend en masse, en même temps qu'il se forme un précipité. Le produit solide, recueilli sur un filtre, a été lavé à l'alcool. Ce corps se présente sous forme d'une poudre blanche, fondant à 169°-170°, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'obtention de ces deux derniers dérivés a permis de montrer que la réaction du chlorure de benzyle-*o*-nitré sur l'acétylacétone sodée donne des produits analogues à ceux que donne, dans les mêmes conditions, le chlorure de benzyle-*p*-nitré.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'origine de la matière colorante des raisins rouges et autres organes végétaux.* Note de M. J. LABORDE, présentée par M. Guignard.

La matière colorante des raisins rouges a été préparée, à l'état pur, en 1858, par Glénard qui l'appela *œnoline* ($C^{20}H^{20}O^{10}$). En 1878 M. A. Gautier isola, de divers cépages rouges, des pigments ayant chacun une composition spéciale, mais peu éloignée de la précédente et il posa, le premier, la question de l'origine de ces pigments ou *acides œnoliques*. Deux hypothèses furent émises, mais la plus généralement adoptée consiste à faire dériver la couleur rouge de l'œnotanin par oxydation. Les botanistes ont également cherché à expliquer l'apparition normale ou accidentelle de l'*anthocyanine* des feuilles ou des fruits. Les travaux d'Overton (1899) et de M. Marcel Mirande (*Comptes rendus*, 1907) tendent à démontrer une relation entre l'anthocyanine et l'accumulation du sucre et des matières tannoïdes jointe à la présence des oxydases. Par conséquent, ces hypothèses sont encore assez obscures. Les résultats que je viens d'obtenir sur cette question y apporteront peut-être un peu de lumière.

Si l'on prend des raisins verts de cépages rouges ou blancs, et que l'on traite leurs éléments solides par de l'eau chlorhydrique, à 2 pour 100 de HCl, à l'autoclave à 120° pendant 30 minutes, on obtient un liquide magnifiquement coloré en rouge vineux, et les parties insolubles du mélange renferment encore une grande quantité de couleur que l'on peut extraire par l'eau alcoolisée. La même réaction a été fournie par des marcs de raisins blancs desséchés à l'étuve depuis le mois d'octobre dernier et par les jeunes pousses actuelles de la vigne blanche ou rouge. Avec 10^g de ces pousses desséchés, on peut colorer, comme un beau vin rouge, 1^l d'eau alcoolisée.

J'ai pensé tout d'abord à l'existence d'un glucoside tannique; mais, après avoir précipité les matières tannoïdes des raisins ou des pampres de la vigne par une liqueur acéto-ammoniac-mercurique (100^g d'acétate d'ammoniaque et 20^g d'acétate mercurique par litre) et décomposé le précipité par H²S en liqueur chlorhydrique, la

solution filtrée, puis chauffée à 120°, était complètement exempte de corps réducteurs de la liqueur de Fehling. Les matières tannoïdes paraissaient s'être transformées seulement de la manière suivante : 1° en une belle couleur rouge soluble dans l'eau acidulée; 2° en une matière colorante rouge très peu soluble dans l'eau pure, mais très soluble dans l'eau alcoolisée; 3° en un corps de couleur brune insoluble dans l'eau et l'alcool, qui rappelait la matière colorante des vins rouges insolubilisée par oxydation profonde. Déjà, ces caractères rapprochent beaucoup la couleur produite par HCl de la couleur normale des vins rouges; en outre, comme celle-ci, la première vire au vert par les alcalis et au rouge par les acides, elle est précipitable par les matières albuminoïdes en présence de coagulants tels que la crème de tartre, elle forme des combinaisons insolubles avec certains oxydes métalliques, elle s'oxyde à l'air et plus rapidement en présence de l'oxydase en jaunissant et devenant insoluble, etc. Il n'est donc pas douteux que les deux couleurs sont de même nature et qu'elles dérivent toutes les deux de l'œnotanin.

D'autres matières tanniques sont également douées de cette propriété chromogène; ainsi, je l'ai obtenue, à un degré plus ou moins élevé, pour le tanin du houblon, du cerisier, du prunier, de la vigne vierge, etc., mais le tanin des chênes ordinaires ne l'a pas.

Cette action de HCl dilué ne paraît avoir rien de commun avec celle de SO^4H^2 dilué sur certains tanins, d'après laquelle on classe ces produits naturels parmi les glucosides parce qu'on obtient du glucose et une matière rougeâtre insoluble. Mais j'ai constaté que cette production de glucose n'a lieu que par une attaque profonde de la matière organique par l'acide assez concentré, comme celle qui donne du glucose avec la cellulose. Quant à la matière rouge brun, elle semble résulter d'une transformation partielle des phlobaphènes en cette matière colorante rouge que j'obtiens dans de bien meilleures conditions avec HCl. La question des tanins-glucosides mérite donc d'être mieux étudiée. Il y a lieu de se demander, par exemple, si la réaction qui fournit la matière colorante rouge n'est pas un dédoublement analogue à celui que subit le gallotanin pour donner l'acide gallique par hydrolyse, et si, dans la nature, il n'y a pas intervention d'une diastase pour l'œnotanin comme pour le gallotanin.

La propriété chromogène des matières tanniques considérées ne se borne pas au fait indiqué ci-dessus. En effet, si l'on porte à l'ébullition, pendant quelques instants, la solution d'un de ces tanins contenant 2 pour 100 de potasse caustique, et si l'on expose ensuite la liqueur à une aération suffisante, cette liqueur prend, ici encore, une coloration rouge vineux très intense; l'expérience est surtout curieuse avec des pépins de raisins blancs ou rouges. Conservée à l'abri de l'air, la coloration persiste, tandis qu'elle vire au jaune clair, au bout de quelques heures, si l'oxydation continue; on obtient la même teinte quand on sature l'alcali par un acide, mais la coloration rouge reparaît avec l'alcalinité. Cette matière colorante est donc très différente de la précédente.

En rapprochant maintenant les observations qui ont été faites sur la colo-

ration rouge normale ou accidentelle, que présentent les feuilles ou les fruits d'une foule de plantes, des propriétés chromogènes de certains tanins, on entrevoit, beaucoup mieux qu'on ne l'a fait jusqu'à présent, l'origine de ces pigments rouges lorsqu'ils sont de nature tannoïde.

Des recherches ultérieures permettront sans doute de déterminer le mécanisme de l'apparition de la couleur des raisins rouges notamment, et d'expliquer son absence chez les raisins blancs qui contiennent cependant, avant la véraison, les mêmes matières tannoïdes que les raisins rouges.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oxydation de l'eugénol par le ferment oxydant des champignons et par le perchlorure de fer; obtention du déhydrodieugénol.*

Note de MM. H. COUSIN et H. HÉRISSEY, présentée par M. Guignard.

L'oxydation de l'eugénol par le ferment oxydant des champignons a été antérieurement signalée par Bourquelot (¹); nous avons d'abord entrepris de déterminer la nature chimique du produit ainsi formé.

L'oxydation de l'eugénol a été conduite de la façon suivante :

On ajoute à 10^l d'eau distillée 5^{cm³} d'eugénol préalablement dissous dans 20^{cm³} d'alcool à 95°; on agite fortement et l'on filtre sur un papier mouillé. La solution ainsi obtenue est additionnée de 10^{cm³} de macération glycinée de *Russula delica* Fr. (deux parties de glycérine pour une partie de champignon frais), puis soumise à l'action d'un fort courant d'air ($t = 18^{\circ} - 20^{\circ}$). La liqueur se trouble et il se fait un précipité blanc jaunâtre; l'oxydation est pratiquement terminée en 2 à 3 jours. On obtient sensiblement 40^g de précipité essoré, lavé et séché pour 100^g d'eugénol. Ce précipité est redissous dans l'alcool à 95°, puis la solution alcoolique est précipitée par l'eau. Le nouveau précipité est séché puis traité à chaud par l'alcool à $\frac{50}{100}$ environ. Par refroidissement de la solution on obtient un corps bien cristallisé, dont le rendement est de 20 à 25 pour 100 de l'eugénol primitif.

Convenablement purifié, le principe obtenu est tout à fait blanc; il se présente au microscope sous forme de petites tables incolores, d'aspect très caractéristique. Il cristallise anhydre. Il fond à 105°-106° (corr.). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique cristallisable, les lessives alcalines étendues.

Sa solution alcoolique se colore en bleu par Fe²Cl⁶.

Ces propriétés ainsi que les résultats fournis par la cryoscopie et l'analyse élémentaire nous autorisent à considérer ce principe comme résultant de la

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 317; *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 6^e série, t. IV, 1896, p. 445.

soudure de 2^{mol} d'eugénol avec départ de 2^{at} d'hydrogène; la réaction est tout à fait comparable à ce qui se passe avec la morphine, la vanilline et le thymol (1).

La cryoscopie faite dans l'acide acétique a donné $M = 39 \times \frac{2,98}{0,39} = 298$; le calcul donne 326 pour C²⁰H²²O⁴. D'autre part, on a trouvé à l'analyse : C = 73,42, H = 7,30 (calculé pour C²⁰H²²O⁴ : C = 73,62, H = 6,74).

Le corps ainsi préparé par oxydation biochimique de l'eugénol ne paraît pas avoir été signalé dans la littérature chimique; nous l'appellerons *déhydrodieugénol*.

Préparation du déhydrodieugénol par action du perchlorure de fer sur l'eugénol. — Les résultats que nous avons obtenus antérieurement (2) dans la préparation du dithymol, par oxydation du thymol, à froid, au moyen de perchlorure de fer très étendu, nous ont engagés à traiter l'eugénol par une méthode analogue, dans le but de préparer le déhydrodieugénol.

Le résultat a été parfaitement atteint en remplaçant le ferment oxydant par 20^{cm³} de perchlorure de fer officinal ($d = 1,26$) et en supprimant naturellement le courant d'air, tout à fait inutile. L'oxydation est terminée en 24 heures. Le précipité est traité comme cela a été décrit plus haut. Les rendements en produit cristallisé et pur sont tout à fait analogues.

Le corps obtenu ainsi a été complètement identifié avec le déhydrodieugénol préparé par action de l'oxydase.

Diacétyldéhydrodieugénol C²⁴H²⁶O⁶. — Cet éther a été préparé par l'action de l'anhydride acétique sur le déhydrodieugénol, en présence d'acétate de sodium fondu.

Il se présente sous une forme de petits cristaux prismatiques, massifs, blancs, fusibles à 91°-92°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool surtout à chaud, l'éther, la benzine, le chloroforme. La solution alcoolique ne donne pas de coloration avec Fe²Cl⁶.

Finement pulvérisé et mis en suspension dans l'eau distillée, il réduit à froid le permanganate de potassium, ce qui témoigne que le déhydrodieugénol conserve bien des doubles liaisons allyliques.

Dibenzoyldéhydrodieugénol C³⁴H³⁰O⁶. — Cet éther a été préparé par action du chlorure de benzoyle en présence de lessive de potasse.

Il se présente sous forme de cristaux blancs apparaissant au microscope comme de petites aiguilles tabulaires incolores. Il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Il fond à 170°-171° (corr.). Sa solution alcoolique ne se colore pas par Fe²Cl⁶.

(1) H. COUSIN et H. HÉRISSEY, *Oxydation du thymol par le ferment oxydant des champignons* (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, 6^e série, t. XXVI, 1907, p. 490).

(2) *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 292.

En résumé, dans l'oxydation de l'eugénol pratiquée soit par voie biochimique, soit au moyen du perchlorure de fer, nous avons obtenu le déhydrodieugénol, composé non encore connu et nous avons préparé les éthers acétique et benzoïque de ce nouveau phénol.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence comparée de certaines combinaisons du fer et des peroxydases dans la catalyse de l'acide iodhydrique par le bioxyde d'hydrogène.* Note de MM. J. WOLFF et E. DE STÖCKLIN, présentée par M. Roux.

Les curieuses fonctions catalytiques signalées par l'un de nous (1) chez le ferrocyanure de fer colloïdal, sel de fer qui agit comme un enzyme peroxydasique, nous ont conduit à comparer le rôle activant de certains composés du fer et de certaines peroxydases naturelles dans l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'eau oxygénée. On sait que la réaction peut être exprimée sommairement par l'équation



Si nous examinons l'effet activant des sels de fer, signalé pour la première fois par Schönbein, comparativement à l'activation produite par la plupart des peroxydases dans le même phénomène, nous remarquons ceci : c'est que, tout en présentant une certaine similitude d'action, ces deux catalyseurs se comportent d'une façon sensiblement différente au cours de la réaction. En effet, ainsi que nous le montre le Tableau ci-après, le sulfate ferreux exerce dès son contact avec les réactifs une action brutale, qui diminue aussitôt. Seule, cette action de premier contact est en rapport, mais non directement proportionnelle, avec la masse du fer employé; les accroissements subséquents, sensiblement égaux entre eux pour des temps égaux, sont indépendants de la masse du catalyseur (dans la limite de nos expériences).

L'enzyme, au contraire, si l'on se place dans des conditions favorables, intervient plus modérément au commencement de la réaction et poursuit son action pendant les premières minutes, proportionnellement à la masse pour des temps donnés, et les accroissements qui en résultent sont fonction de ce facteur.

Une action brutale comme celle du sulfate ferreux se retrouve avec tous les sels inorganiques du fer, avec ceux du moins que nous avons essayés. On la rencontre d'ailleurs aussi lorsqu'on substitue ces sels aux peroxydases dans l'étude des autres

(1) J. WOLFF, *Comptes rendus*, 6 avril et 9 juin 1908.

phénomènes d'oxydation que ces enzymes sont capables de provoquer : si, dans les deux cas, il y a activation de H^2O^2 , au lieu des corps isolables et bien caractérisés que donnent les peroxydases, on obtient avec ces sels de fer des produits d'oxydation complexes et probablement plus avancés.

Contrairement à notre attente, le ferrocyanure de fer colloïdal qui, par ailleurs, se comporte exactement comme une peroxydase n'a aucune action sur l'oxydation de IH par H^2O^2 . Il nous a paru intéressant, dès lors, de rechercher si quelque autre combinaison cyanogénée du fer ne jouirait pas de cette propriété activante, et nous l'avons rencontrée chez le sulfocyanure de fer; ce sel présente la particularité remarquable de fonctionner dans la décomposition de IH par H^2O^2 sensiblement comme la peroxydase ordinaire, tandis qu'il est incapable de réagir sur les phénols comme le font à la fois ces peroxydases et le ferrocyanure de fer colloïdal (voir le Tableau ci-après).

De ces observations et d'autres que nous nous proposons de développer d'une manière plus complète, nous croyons pouvoir, dès à présent, tirer les conclusions suivantes : *dans l'ensemble des actions catalytiques dues aux peroxydases, il faut mettre à part, comme étant la fonction spécifique d'un enzyme particulier, celle qui consiste à activer la décomposition de IH en présence de H^2O^2 .*

Cette manière de voir est d'ailleurs corroborée par les faits suivants : dès 1904, l'un de nous (E. de Stœcklin), expérimentant à l'aide d'une peroxydase soigneusement purifiée et d'une grande activité, avait remarqué que son action relativement faible sur IH n'était pas en rapport avec la grande puissance d'action de cet enzyme sur le pyrogallol; et plus tard Bach ⁽¹⁾ reconnut que les peroxydases extraites des jeunes pousses d'asperge et de la racine d'iris, très actives sur le pyrogallol, sont à peu près sans action sur l'acide iodhydrique.

Ces expériences ont été conduites comme suit :

Dans chacun des flacons de chaque série nous avons introduit 5^{cm^3} IK $\frac{n}{20}$, 10^{cm^3} $\text{CH}^3.\text{COOH}$ $\frac{n}{20}$, 25^{cm^3} H^2O , puis les quantités indiquées en haut du Tableau des divers catalyseurs, et immédiatement après 2^{cm^3} H^2O^2 à 1 pour 100 (Merk). Nous avons dosé ensuite, au fur et à mesure des temps notés ci-après, l'iode mis en liberté au moyen d'une solution centime

(¹) A. BACH, *Monit. scient. Quesneville*, mai 1906.

d'hyposulfite de sodium. Les chiffres des colonnes donnent en centimètres cubes les quantités d'hyposulfite employées.

TABLEAU (1).

Temps.	SO ⁴ Fe.		Extrait de malt 25 pour 100.		Sulfocyanure de Fe.		Fe ² Cl ⁴ .	Sulfocyanure de Fe.
	Fe 0 ^{mg} ,34.	Fe 0 ^{mg} ,68.	0cm ³ ,5.	1cm ³ .	Fe 0 ^{mg} ,1.	Fe 0 ^{mg} ,2.	Fe 0 ^{mg} ,2.	Fe 0 ^{mg} ,2.
0.30 ^{m s}	1,20	1,90	0,85	1,55	0,45	0,95	0,25	1,00
1. 0	1,40	2,10	1,35	2,60	0,75	1,55	0,45	1,75
1.30	1,55	2,35	1,60	3,40	1,05	2,00	0,65	2,10
2. 0	1,70	2,60	2,00	4,10	1,20	2,30	0,80	2,55
2.30	1,80	2,70	2,30	4,40	»	»	»	»
3. 0	1,90	2,85	2,45	5,05	1,50	2,90	0,95	2,95
4. 0	2,10	3,10	2,70	6,00	2,00	3,00	1,10	3,35
5. 0	2,35	3,25	2,95	6,25	2,15	3,45	1,25	3,65

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la température de stérilisation du moût et de celle de la fermentation sur le bouquet des vins* (2). Note de M. A. ROSENSTIEHL, présentée par M. Roux.

La température de stérilisation du moût et celle de la fermentation ont toutes deux leur influence marquée sur le bouquet des vins.

Si la première est trop élevée, elle détruit le goût de fruit ainsi que l'arome particulier de certains cépages.

Si la deuxième est trop élevée, il se dégage des produits volatils qui sont entraînés dans l'atmosphère par le gaz carbonique, répandent dans les celliers des odeurs délicieuses et sont perdus par là pour le vin.

Ces deux températures ont été préalablement fixées par des essais de laboratoire exécutés sur des portions de 5^l à 10^l, puis par des opérations en grand faites en 1902 à Kreuznach, sur la Nahe (Prusse rhénane).

Ces expériences comparatives ont été facilitées par le fait que les installations du négociant où j'ai fixé la technique de la vinification permettaient de faire des moyennes de moût de 500^{hl}.

(1) Nos chiffres ont été corrigés par soustraction des résultats obtenus par témoins sans catalyseurs.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1050, et t. CXXXIV, p. 1378.

De sorte qu'il était possible de faire deux séries comparatives portant sur 250^{hl} du même moût.

Les conditions de stérilisation les plus favorables sont la chauffe à 50°C. du moût qu'on a préalablement chargé d'acide carbonique. La présence de ce gaz empêche l'action oxydante de l'air qui est à craindre surtout sur les arômes du fruit. Une petite dose d'acide sulfureux (10^g par hectolitre) seconde efficacement l'action protectrice de l'acide carbonique. Le vin obtenu avec moût stérilisé à 55°-60° C. est, toutes choses égales d'ailleurs, inférieur; les dégustateurs ont trouvé aux vins de la série stérilisée à 50°-52° C. plus de fruité, de netteté et de « race », qualité spécialement recherchée pour les vins provenant du cépage essentiellement rhénan, le Riesling.

La chauffe à 50° ne stérilise le moût que relativement; elle tue, il est vrai, les levures apiculaires mais non les germes des levures elliptiques contenues dans le moût, mais elle les met hors de cause; pour quelque temps il faut à celle-ci 48 heures pour se réveiller dans un moût à 26°C. et 6 jours quand la température n'est que de 20°C.

De sorte que la fermentation d'un pareil moût, au-dessous de 26°, peut se faire sous l'influence unique des levures de choix dont on l'ensemence. Quand les levures préexistantes pourraient entrer en activité, la plus forte partie du sucre est déjà transformée en alcool et leur influence sur le résultat final ne se fait plus sentir.

Ce qui a été dit de la température de stérilisation montre la nécessité d'abaisser la température de fermentation. L'influence de cet abaissement a été déterminée méthodiquement dans les mêmes conditions, exceptionnellement favorables, où ont été faites les études sur la stérilisation.

Il ne s'agit pas ici de la température la plus favorable à l'activité et à la multiplication des levures, conditions suffisamment connues, mais de celles correspondant au maximum de bouquet dans les vins.

Les phénomènes de teinture des levures, que j'ai décrits précédemment ⁽¹⁾ et qui, en fixant sur ces dernières les matières colorantes et les tanins des vins, en dépriment l'activité, avaient déjà fait rechercher les conditions qui seraient de nature à atténuer ces inconvénients, notamment pour les moûts rouges.

La température de 20° s'est montrée sous ce rapport bien plus avantageuse et celle de 35° ⁽²⁾ comme la plus néfaste. Ces essais n'avaient été exécutés que sur des portions de 5^l à 10^l. En 1902 ils ont reçu à Kreuznach la confirmation du travail en grand.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, t. CXXX, p. 195, et t. CXXXIV, p. 119.

⁽²⁾ Cette partie du travail a été faite à l'Institut Pasteur dans le laboratoire de M. Roux, qui a bien voulu mettre son excellente étuve à ma disposition, pour assurer la constance de la température pendant toute la durée de la fermentation.

Avec mes appareils de stérilisation, qui sont en même temps d'excellents réfrigérants, j'ai pu maintenir la température de portions de 250^{hl} de moût dans des limites de température de 5°C.

L'organe essentiel de ces appareils est l'échangeur Vaillard-Desmaroux à l'aide duquel on peut refroidir le liquide à la température de l'eau de source, à 4° près, en n'employant qu'un volume d'eau égal à celui du moût à refroidir, et cela avec un débit de 20^{hl} à 35^{hl} à l'heure.

J'ai pu faire les fermentations successivement aux températures de 25°-30°, 20°-25°, 15°-20°, puis à 13°-18°C.

Dans ces dernières conditions, l'acide carbonique qui se dégage n'est plus que faiblement parfumé, et l'on retrouve dans le vin un remarquable bouquet de fermentation qui se conserve, se transforme, ainsi que cela a lieu pour les grands crus.

La température de 13°, la plus basse qu'on ait pu réaliser avec de l'eau froide, n'empêche pas l'action de la levure sur la substance anthophore. Il y a un corollaire à cette manière d'opérer, c'est la culture de la levure, à laquelle il faut donner les plus grands soins pour la posséder au maximum d'activité. On arrive alors à abaisser la proportion du levain de 2 pour 100, ainsi qu'elle avait été employée jusque-là, successivement à 1 pour 100 puis à $\frac{1}{3}$, limite à laquelle je me suis arrêté.

La concentration du moût sur lequel on a multiplié une levure a une influence sur l'augmentation de température qui se produit pendant la fermentation. Quand la richesse en sucre du moût, qui sert à faire le levain, correspond à 9 pour 100 d'alcool, l'augmentation pour 100^e de sucre au litre est de 14° C., dans des foudres de 50^{hl} à 60^{hl}, et ce chiffre tombe à 7° ou 8° C., si l'on a multiplié sur un moût correspondant à 13,75 pour 100 d'alcool.

Les fermentations sont complètes en 15 à 20 jours. L'influence des produits odorants qui se dégagent avec l'acide carbonique, quand la température dépasse 20°, sur le bouquet, est rendue sensible par l'expérience suivante :

Du moût de Chardonnay, stérile, a étéensemencé avec une levure anthogène (Moulin-à-Vent), et le gaz parfumé produit à 25°-30° C. a été dirigé dans une autre portion de moût stérile du même cépage.

Ce moût a pris le parfum; il a été soutiré aseptiquement en bouteilles et conservé ainsi. Il a contracté le bouquet caractéristique, et constituait une boisson délicieuse appréciée par ceux qui sont habitués à consommer du *vin sans alcool*.

Il résulte de ce qui précède que le meilleur procédé d'obtenir, d'un raisin

donné, un vin bouqueté est de stériliser le jus de raisin et de le faire fermenter par une levure anthogène, à une température au-dessous de 20° C. On obtient ainsi autant et même plus de bouquet que le même cépage en produirait dans une bonne année et dans les meilleures expositions.

Cette proposition s'est vérifiée sur plus de 25 000^{hl} de vins vinifiés par ces procédés en 1904-1905.

Mais, même sans stériliser, on peut, en utilisant les observations relatives aux températures de fermentation, tirer un parti avantageux pour la vinification courante. Car ces observations s'appliquent à toutes les cuvées, qui pendant la fermentation répandent des parfums dans les celliers. Cela indique que la température est trop élevée et qu'il y a utilité certaine à l'abaisser au-dessous de 20° C. Quand une fermentation est bien en train, l'abaissement subit à la température de 13° C. ne l'entrave pas.

Le thermomètre remonte en 7 à 8 jours à 18°-20° C. et alors la fermentation est achevée, même quand la richesse alcoolique finale est de 13,75 pour 100.

L'abaissement de température, loin d'être un danger, est une garantie pour l'obtention du bouquet. Et il y a avantage à introduire dans les chais de nos bons vignobles l'usage du thermomètre et de l'appareil à réfrigérer les moûts en fermentation.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le développement comparé des tubercules et des racines.*

Note de M. G. ANDRÉ, présentée par M. Armand Gautier.

La migration de l'azote et celle de l'acide phosphorique dans les organes végétaux a lieu, le plus souvent, avec une régularité remarquable. Il est cependant des cas où ce déplacement présente certaines anomalies et l'on peut observer alors, soit un départ plus considérable de l'azote par rapport à l'acide phosphorique, soit le phénomène inverse.

J'ai rencontré de pareilles anomalies de la migration en étudiant, pendant les premières semaines de leur développement, les tubercules et les racines de Pommes de terre dont le semis avait été fait au mois d'avril sous châssis et dans un terreau très riche en matières fertilisantes. J'ai suivi le développement de la plante totale pendant 2 mois à l'époque de sa plus active végétation. A la fin des observations, les tubercules étaient loin d'avoir acquis leur volume définitif.

D'après de très nombreuses analyses, en particulier celles qui sont consi-

gnées dans les Tables de Wolff, la teneur en cendres des tubercules et racines charnues diminuerait avec l'âge du végétal. Cependant cette diminution ne semble pas être absolument générale; il en est d'ailleurs de même chez les graines. La teneur en matières fixes de certaines d'entre elles décroît, sans doute, à mesure que la graine mûrit; mais ce n'est pas là un fait constant, car il est des graines dont la proportion centésimale des cendres demeure à peu près invariable pendant tout le temps que dure leur maturation.

Le Tableau ci-dessous montre les variations des cendres totales, de l'azote, de l'acide phosphorique et de la potasse de la Pomme de terre cultivée comme il vient d'être dit :

Dates 1907.	Eau dans 100 parties de matière fraîche.	Poids des tubercules séchés à 110° (pour 1 pied).	Dans 100 parties de matière sèche.			
			Cendres totales.	Azote total.	Acide phosphorique.	Potasse.
1 ^{er} juin	85,83	1,035	6,27	1,72	0,99	3,45
8 »	83,72	2,830	6,24	1,50	1,15	3,20
19 »	81,18	4,782	5,79	1,22	1,03	3,08
27 »	81,72	10,000	6,13	1,34	1,08	3,16
25 juillet.	75,40	37,933	6,09	1,48	1,11	3,21

Dans l'espace de 2 mois environ, alors que le poids des tubercules séchés à 110° pesait à peu près trente-huit fois plus qu'au début, la proportion centésimale des *cendres totales* n'a varié que d'une façon peu notable. Le minimum (observé le 19 juin) coïncide avec un minimum d'accroissement de la matière sèche. Chez les tubercules de Pommes de terre évoluant dans un sol de qualité ordinaire et comparés à ceux dont je viens de parler, les cendres ont nettement diminué avec l'âge et de façon régulière. Dans ce dernier cas, l'accroissement en matière organique a donc été plus rapide que l'accroissement en matière minérale.

Azote et acide phosphorique. — La proportion centésimale de l'azote total des tubercules décroît jusqu'au 19 juin, comme celle des cendres, pour remonter ensuite jusqu'au 25 juillet. Mais l'acide phosphorique ne se comporte pas comme l'azote, sa proportion centésimale reste assez constante; il en est de même de celle de la potasse. La richesse très grande du sol en principes fertilisants n'a eu d'influence ni sur la teneur en azote, ni sur celle de l'acide phosphorique, car les tubercules de Pommes de terre ayant végété en pleine terre à la même époque fournissent des proportions d'azote et d'acide phosphorique du même ordre de grandeur que les précédentes, mais décroissant légèrement avec l'âge. Il en est de même pour la chaux et la magnésie. La richesse du sol n'a influé, ainsi que le fait a été très fréquemment observé, que sur

l'absorption de la potasse dont le taux est plus élevé d'un tiers que celui des tubercules végétant en pleine terre.

Comparaison avec les racines. — Le Tableau suivant montre que la proportion centésimale des cendres des racines présente un minimum le 19 juin (à la même époque que pour les tubercules); puis cette proportion remonte jusqu'à dépasser le chiffre obtenu au début de l'observation. Cette augmentation est due surtout à la potasse :

Dates.	Poids des racines d'un pied sec.	Pour 100 de matière sèche :		
		Cendres totales.	Azote total.	Acide phosphorique. Potasse.
1 ^{er} juin.....	0,2775	10,05	2,61	1,81 3,90
8 »	0,5600	10,73	2,15	1,71 3,45
19 »	1,4790	9,31	1,66	1,21 3,16
27 »	1,4390	9,50	1,49	1,48 3,40
25 juillet.....	2,8950	13,09	1,31	1,57 4,36

La proportion centésimale des cendres des tubercules des Pommes de terre venues de semis était plus élevée d'un tiers que celle des tubercules de pleine terre : c'est le contraire qui a lieu pour les racines.

La migration de l'azote et celle de l'acide phosphorique présentent les particularités suivantes :

La proportion centésimale du premier de ces éléments décroît régulièrement; elle s'abaisse de moitié à la date du 25 juillet. Mais la proportion centésimale de l'acide phosphorique, après avoir décrû de 34 pour 100 (19 juin), remonte ensuite jusqu'au 25 juillet. Le parallélisme, si fréquent entre la migration des deux substances précitées, ne se rencontre donc pas ici. Or, chez les racines des Pommes de terre de pleine terre, on observe des phénomènes inverses : la proportion centésimale de l'azote total diminue peu avec l'âge, mais celle de l'acide phosphorique s'abaisse de moitié. J'ai retrouvé le même fait chez les racines du Topinambour, observé pendant une période de temps plus longue (juillet à novembre).

En réalité, dans les organes tels que les graines et les tubercules en voie de formation, l'immigration parallèle de l'azote et de l'acide phosphorique est le plus souvent la règle; l'émigration parallèle de ces mêmes substances est également la règle au moment de leur germination. Mais dans les organes de passage, tels que la racine, l'existence d'un rapport à peu près constant entre le poids de l'azote et celui de l'acide phosphorique aux différentes périodes de la végétation ne semble pas devoir se rencontrer avec la

même régularité et, suivant certaines circonstances, c'est tantôt l'acide phosphorique, tantôt l'azote qui émigreront en quantités prépondérantes.

On voit également, d'après ce qui précède, combien il est difficile d'interpréter une analyse de cendres; les conditions de milieu, ainsi qu'on le sait, exercent une influence capitale sur la nutrition minérale de la plante. Aussi peut-on observer, comme dans le cas présent, le renversement de certaines lois habituelles : chez les racines, dont la proportion centésimale des cendres diminue ordinairement avec l'âge, on constatera, au contraire, le phénomène inverse d'une augmentation dans cette proportion.

EMBRYOLOGIE. — *Sur le développement de la notocorde chez les Poissons osseux.*

Note de M. **LOUIS ROULE**, présentée par MM. Edmond Perrier.

On considère comme un fait acquis à la Science que la notocorde des Tuniciers soit l'homologue de celle des Vertébrés et ne s'en distingue que par des qualités d'ordre secondaire : d'abord sa brièveté plus grande, ensuite sa localisation dans la queue. Pourtant, cette opinion n'est pas entièrement exacte.

J'ai exposé, dans une précédente Note (séance du 17 février 1908), les notions auxquelles je suis parvenu en étudiant à nouveau le développement de la notocorde chez les Tuniciers. A mon avis, cet organe, qui, à l'éclosion de la larve, ressemble à un cordon compact, dérive de la paroi dorsale d'un diverticule entérocoelien impair. L'ébauche digestive ne prend aucune part directe à sa formation. Toute la genèse s'accomplit dans le diverticule, dont on peut comparer la paroi dorsale à une gouttière cordale, qui s'isole pour assembler ses éléments et les grouper en un cordon notocordal.

Plusieurs naturalistes de haute valeur estiment que les Tuniciers, et avec eux les Céphalocordés et les Cyclostomes, équivalent à des Vertébrés dégénérés. Désireux, en mon sens, non pas tant d'évaluer leurs raisons, comme de préciser la valeur morphologique de la notocorde chez les animaux qui en ont une, soit bien établie, soit réduite à des vestiges discutables et discutés, j'ai eu l'idée, pour mieux fixer mes comparaisons, de m'adresser aux Vertébrés inférieurs. J'ai choisi comme type les Téléostéens. Ces Poissons sont des Vertébrés où nul cas de dégénérescence ne saurait se relever à cet égard; de plus, ils offrent l'avantage, chez la plupart, de n'avoir pour tout squelette, au moment où l'embryon éclôt, que la notocorde seule, comme les Tuniciers eux-mêmes. Aucun élément complémentaire ne peut donc

gèner la comparaison. Mes recherches ont porté sur la Perche commune (*Perca fluviatilis* L.).

L'éclosion a lieu deux semaines environ après la ponte et la fécondation. L'embryon, encore pourvu d'une volumineuse vésicule vitelline, possède une notocorde étendue depuis la moitié postérieure de la tête jusqu'à l'extrémité de la queue. Cet organe consiste seulement en grandes cellules vacuolaires, entourées par la gaine interne; la gaine squelettogène ne s'est pas encore montrée. Une telle disposition remonte déjà à plusieurs jours, car on la discernait vers la fin de la première semaine et au début de la seconde. Il faut arriver jusqu'au cinquième jour après la ponte pour trouver un changement sensible et un état plus simple. Alors l'ébauche notocordale possède la forme d'un cordon compact, plus étroit et plus court qu'il ne l'est, par la suite. Ses vacuoles caractéristiques ne sont pas encore aussi amples. Elle se cantonne dans la région rachidienne de l'embryon, ne pénètre point dans la zone céphalique et ne s'avance pas dans le bourgeon caudal.

La délimitation de l'ébauche notocordale s'effectue vers la vingt-quatrième heure après la fécondation. Dès son début, ce rudiment à l'aspect d'un cordon cellulaire compact qui se façonne sur place, au-dessous du neuraxe, parmi les éléments de l'endoderme primitif (ou méso-endoderme). La Perche, sur ce sujet, offre donc une origine identique à celle que les auteurs ont décrite comme se présentant chez les autres Téléostéens. Il n'est, chez ces animaux, contrairement à la plupart des autres Ichthyopsidés, et même des Sélaciens, aucune phase de gouttière cordale. La tachygenèse exerce une telle influence sur leur développement embryonnaire que cet épisode en est omis. Toutefois, en rassemblant et comparant entre elles les données obtenues, on en vient à connaître que la notocorde des Vertébrés dérive de la paroi dorsale de l'ébauche digestive, et qu'elle ne devient un cordon compact, si les phases sont conservées, qu'après avoir passé par un état préliminaire de gouttière cordale. Ensuite elle avance son extrémité antérieure dans la tête et elle étend dans la queue son extrémité postérieure, dépassant des deux bouts les niveaux du stomodœum et du proctodœum, où seront la bouche et l'anus. L'extension de sa région postérieure acquiert un intérêt spécial, chez les Poissons notamment, en raison des discussions relatives à l'intestin post-anal et à la vésicule de Küpffer.

La conclusion en est que la notocorde des Vertébrés et celle des Tuniciers n'ont pas une homologie complète. Toutes deux proviennent également de la paroi dorsale du feuillet endodermique et montrent de même un état premier de gouttière médiane; mais elles naissent dans des régions différentes. Celle des Vertébrés se forme aux dépens directs de l'intestin primitif, et celle des Tuniciers à ceux d'un diverticule de cet intestin. Comme ce diverticule manque aux Vertébrés, ou ne s'y laisse peut-être représenter que d'une façon réduite et par l'intestin post-anal, ces deux notocordes se doivent prendre seulement pour équivalentes, de même origine essentielle,

mais non de situation identique. En résumé il y a, chez les Chordés, des formations notocordales, non pas une seule et même notocorde qui serait plus ou moins étendue suivant les groupes.

PHYSIOLOGIE. — *Les Épistaxies bulbaires d'origine nasale.*

Note de M. PIERRE BONNIER, présentée par M. Yves Delage.

Une irritation minime, provenant de la périphérie nerveuse, ou de l'écorce, ou de tout autre point des centres, peut produire un véritable *énervement*, c'est-à-dire une variation considérable dans le potentiel de tonicité de certains autres centres.

Quand cet énervement circule de noyau en noyau, en avalanche, avec un effet croissant, il y a saisissement, attaque de tout un domaine nerveux, jusqu'à épuisement de l'avalanche. C'est l'épilepsie (de ἐπιλαμβάνω, je saisis, je fonds sur...). A partir du point où l'avalanche devient sensible, il y a *aura*.

Mais quand cet énervement ne fait pas avalanche, mais au contraire s'exerce d'une façon presque continue et durable, chronique, avec ou sans paroxysmes, sur des centres déséquilibrés, le plus souvent affaiblis par leur résistance au cours d'une maladie aiguë antérieure, il y a ce que je propose d'appeler *épistaxie* (de ἐπιστάω, je reste sur...).

Cet énervement continu, prolongé, chronique de certains centres fonctionnels, sous une influence souvent très distante dans la distribution nerveuse, provoquant des variations dans le potentiel nerveux, en hypertonie, hypotonie ou paratonie, est la formule physiogénique de la plupart des maladies chroniques, dans lesquelles, sans lésion organique initiale ou consécutive, se maintient pendant des années un véritable *sabotage* fonctionnel.

Le nerf trijumeau a des centres et des racines dans toute la hauteur du bulbe. Il est, surtout à cause de son large déploiement périphérique et des nombreuses susceptibilités de la muqueuse nasale, capable de provoquer dans tous les segments bulbaires des épistaxies de ce genre. La plus connue est l'*asthme des foin*s, dont le point de départ est en général une irritation de la partie antérieure du méat moyen. Les troubles dysménorrhéiques et cardiaques sont plutôt liés à la tête du cornet inférieur.

J'ai systématiquement, sur une cinquantaine de personnes, cautérisé

légèrement *la partie supérieure et antérieure du cornet inférieur* et j'ai obtenu les résultats suivants :

Sur 22 personnes atteintes d'entérite muco-membraneuse, 18 sont débarrassées de tout ennui, certaines depuis 2 ans, et presque toutes après une seule cautérisation.

Sur 26 constipés, 17 sont guéris et réglés ;

Sur 11 cas d'entéralgie, 10 ne souffrent plus ;

8 cas d'anorexie, 8 guéris.

8 cas d'amaigrissement, 8 guéris.

Sur 9 cas d'hyperesthésie abdominale, 7 sont guéris.

8 fois l'asthénie musculaire générale a disparu.

6 fois l'anxiété et le vertige ont également disparu, sur 8 cas ;

5 fois l'insomnie, les palpitations, la nausée ;

4 fois la neurasthénie, l'hypocondrie, la dysménorrhée ;

3 fois la surdité congestive, les bourdonnements, la céphalée, la migraine, la gastralgie, les sueurs, les œdèmes ;

2 fois l'amaurose, l'oppression, les somnolences, les cauchemars, les fringales, l'hyposthénie, l'hyperthermie, l'hyperesthésie pharyngienne ;

1 fois l'ictère, l'exophtalmie, l'hypertrophie thyroïdienne, la diplopie, l'hydrorrhée nasale, l'aproxexie, l'incontinence nocturne, les rougeurs brusques du visage, les pituites, la dysphonie congestive.

Il semble donc que cette région de la muqueuse nasale, si elle peut faire, comme les autres, épistaxie à différents étages du bulbe, soit plus en rapport anatomiquement avec la région des centres digestifs et que bien des cas d'entérite chronique seront guéris par traitement nasal, aussi facilement que l'asthme des foins ou la dysménorrhée.

GÉOLOGIE. — *Sur les nappes de la Corse orientale.* Note de MM. **PIERRE TERMIER** et **EUGÈNE MAURY**, présentée par M. Michel Lévy.

Nous avons successivement et séparément ⁽¹⁾ annoncé que la région nord-est de la Corse est un *pays de nappes*. Voici quelques observations nouvelles qui apportent, en faveur de notre manière de voir, l'argument décisif.

La série cristallophyllienne, composée de calcschistes micacés, de roches vertes, de cipolins, de micaschistes et de schistes pyroxéniques ou amphi-

(¹) P. TERMIER, *Rapports tectoniques de l'Apennin, des Alpes et des Dinarides* (*Bull. Soc. Géol.*, 4^e série, t. VII, p. 421). — E. MAURY, *Sur la présence de nappes de recouvrement au nord et à l'est de la Corse* (*Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 945).

boliques, qui forme, du cap Corse à Prunelli di Fium' Orbo, une large bande parallèle à la côte orientale de l'île, correspond certainement aux *Schistes lustrés* des Alpes. C'est une question encore pendante entre nous que de savoir si ce complexe est divisible en trois termes, dont l'intermédiaire serait du Trias, ou s'il faut le prendre *tout entier* pour une *série compréhensive* allant du Trias supérieur à l'Éocène. Quoi qu'il en soit, ces Schistes lustrés de la Corse ont une allure de nappe, c'est-à-dire qu'ils présentent des ondulations larges et tranquilles. *Au-dessous* d'eux, on ne connaît que du granite, *mais toujours plus ou moins laminé* et dont les *lames* sont parallèles aux strates schisteuses : c'est la *granulite protoginique* ou *protogine* de M. Nentien. Le laminage de cette roche, déjà signalé par M. Nentien, a été mis par M. Deprat en pleine lumière ⁽¹⁾.

Au-dessus des Schistes lustrés, on connaît depuis longtemps l'existence de lambeaux de terrains sédimentaires : Trias, Infralias, Éocène, Miocène. Le Trias et l'Infralias ont un facies qui confine au *facies briançonnais*; dans l'Infralias, des brèches du type *Brèche du Télégraphe* (W. Kilian) s'associent à une lumachelle à *Avicula contorta* et à des calcaires à *Encrines*; dans le Trias, des calcaires analogues d'aspect aux calcaires à *Gyroporelles* des Alpes se mêlent à des cargneules et reposent sur un étage gréseux où il y a quelquefois des quartzites, plus souvent des grès roses et verts semblables à ceux de l'Argentière, près Briançon. Sous les grès triasiques, on observe, çà et là, des roches rougeâtres ou violacées (grès, schistes, *argilotites*, *andésites*) qui rappellent le Permien de l'Argentière et de Guillestre; plus rarement, on voit des lambeaux de Houiller. L'Éocène, formé de poudingues, de calcaires à *Nummulites*, de schistes et de grès, de calcaires cristallins, de schistes à fucoïdes, est fort épais et chargé d'amas de *roches vertes*. Tous ces terrains, du Houiller à l'Éocène, sont *lenticulaires* et très fréquemment *broyés*. Quant au Miocène, il est parfaitement conservé et d'allure paisible, et tout indique qu'il est postérieur aux charriages.

Le point important, c'est que, sous les lambeaux de cette série sédimentaire, *il y a une lame*, plus ou moins épaisse, de *granite écrasé*. L'écrasement de ce granite est tel, le plus souvent, que la roche est à peu près méconnaissable.

(1) E. NENTIEN, *Étude sur la constitution géolog. de la Corse* (*Mémoires pour servir à l'explication de la Carte géol. de la France*, 1897). — J. DEPRAT, *L'origine de la protogine de Corse* (*Comptes rendus*, t. CXLI, p. 151).

En fait, elle a été jusqu'ici méconnue et prise pour des schistes. Des *brèches de friction*, où l'on trouve à la fois des débris du substratum (Schistes lustrés) et des débris de l'écaille elle-même, s'observent fréquemment à la base de la lame granitique. C'est dans les environs de Ponte-Leccia, et aussi un peu plus au sud (Francardo, cols d'Ominanda et de San-Quilico), que la lame a le plus d'épaisseur et se prête le mieux à l'étude. Sa puissance diminue beaucoup quand on va vers l'est. Elle disparaît même, sinon partout, du moins presque partout, sur le pourtour du lambeau Trias-Infralias-Éocène de Saint-Florent. Mais on la retrouve, lenticulaire et réduite à quelques mètres, sous les très petits lambeaux de l'écaille conservés à Maciraggio, tout près du cap Corse : il y a là du très beau *granite écrasé* et des *brèches de friction* curieuses.

Il ne peut donc plus subsister aucun doute sur les phénomènes de la Corse orientale. Une *écaille* de terrains à *facies presque briançonnais*, ayant à sa base *une lame de granite écrasé*, et présentant elle-même, surtout dans ses terrains inférieurs, de nombreux symptômes de déplacement horizontal et de broyage, repose sur le complexe Schistes lustrés qui repose lui-même sur un *granite laminé* (*protogine*).

Le *granite écrasé*, base de l'écaille supérieure, et le *granite laminé*, substratum des Schistes lustrés, se rejoignent au nord de Corte, et l'on voit alors qu'il n'y a là qu'un seul et même granite, qui se replie sur les Schistes lustrés, et dont la lame supérieure est beaucoup plus écrasée que la lame inférieure.

C'est à M. Deprat que revient l'honneur d'avoir appelé l'attention des géologues sur la constance et l'intensité de l'écrasement de la *protogine* corse. Mais le phénomène est encore beaucoup plus marqué à l'est de la région qu'a étudiée M. Deprat et il devient le trait caractéristique de la géologie de la Corse orientale.

PALÉOBOTANIQUE. — *Origine raméale des cicatrices ulodendroïdes du Bothrodendron punctatum*, Lindley et Hutton. Note de M. ARMAND RENIER, présentée par M. R. Zeiller.

Les tiges ou les gros rameaux d'un certain nombre de Lycopodiées carbonifériennes portent, en outre des cicatrices foliaires, de grandes dépres-

sions ombiliquées, de contour circulaire ou elliptique, disposées suivant deux génératrices diamétralement opposées, avec alternance d'une série à l'autre.

Ces dépressions ont été considérées par divers auteurs, notamment par Schimper, comme caractéristiques du genre *Ulodendron*, Rhode. L'étude d'échantillons mieux conservés a permis d'établir que ces cicatrices, dites ulodendroïdes, sont également bien développées chez certains *Lepidodendron* et *Bothrodendron*, notamment chez le *B. punctatum*, Lindley et Hutton.

Parfois encore, on rencontre l'empreinte en relief correspondant aux dépressions des tiges. Mais ces saillies sont, en général, sans profondeur.

L'origine des cicatrices ulodendroïdes n'a pu jusqu'ici être établie d'une façon certaine. Dans leur description originale du *B. punctatum*, Lindley et Hutton émettaient déjà l'avis qu'il s'agissait de traces de rameaux ou plutôt d'inflorescences. Cette dernière opinion a été considérée longtemps comme la plus plausible; d'Arcy-W. Thompson avait, en effet, découvert un échantillon portant en connexion avec la cicatrice un fragment d'organe qu'il considérait comme la base d'un cône. Entre temps, Carruthers avait suggéré l'hypothèse d'une origine radicale. Tout récemment, M. D.-M.-S. Watson reprenait la question et concluait avec insistance à l'origine raméale des cicatrices ulodendroïdes, tout en ne recourant cependant qu'à des arguments indirects.

La démonstration, commencée par M. Watson, peut être considérée comme complète, tout au moins en ce qui concerne le *B. punctatum*.

M. A. Diederich, élève ingénieur de l'École des Mines de Liège, vient en effet de recueillir sur le terris d'un charbonnage de ce bassin houiller, à Herstal, un échantillon montrant un rameau de *B. punctatum* naissant d'une cicatrice ulodendroïde. Cet échantillon a été offert par M. Diederich aux collections de paléontologie de l'Université de Liège, où j'ai pu l'étudier grâce à la bienveillance de M. le professeur J. Fraipont.

L'échantillon consiste en une plaque de schiste à grain très fin. Sur une face, on remarque une cicatrice ulodendroïde *saillante*, de contour elliptique ($65^{\text{mm}} \times 95^{\text{mm}}$), excentriquement ombiliquée et couverte de stries grossières convergentes. Cette cicatrice est complètement encadrée d'un important lambeau de cuticule conservée sous forme d'une mince lame charbonneuse et craquelée par des fissures longitudinales. Cette portion de tige est donc vue par sa face interne. Le moulage de la cuticule dans la roche montre, d'ailleurs, le chagrinage et les cicatrices foliaires caractéristiques des tiges âgées de *B. punctatum*. Cette portion de tige est sensiblement étalée dans un plan de stratification. Sur l'autre face de l'échantillon, on remarque un rameau encore

garni par endroits de sa cuticule et vu par sa face externe. On observe sur celle-ci de nombreuses cicatrices foliaires saillantes surmontant de petits sillons knorrioïdes, cicatrices caractéristiques des rameaux adultes du *B. punctatum*. Le rameau est divisé par dichotomie à quelque 10^{cm} de sa base, et l'une des branches, qui se poursuit sur une longueur de 20^{cm} environ, paraît se diviser encore. Le rameau est étalé dans une attitude légèrement oblique à la stratification.

En dégageant au burin la partie inférieure de ce rameau, j'ai établi que sa cuticule se raccorde à celle entourant, sur l'autre face de l'échantillon, la cicatrice ulodendroïde. Le raccord se fait de telle façon que la cicatrice constitue indiscutablement la base du rameau. On remarque que la cuticule du tronc présente dans le prolongement du rameau une zone dans laquelle les cicatrices foliaires sont accompagnées de dépressions knorrioïdes.

La découverte de cet échantillon, qui provient du Westphalien moyen, établit donc de façon directe et complète, l'origine raméale des cicatrices ulodendroïdes du *Bothrodendron punctatum*.

Jusqu'à plus ample informé, il conviendra d'étendre cette conclusion aux cicatrices similaires des *Ulodendron* et *Lepidodendron*. On connaît d'ailleurs, par les études microscopiques d'échantillons à structure conservée, des Lépidodendrées (*Lepidodendron selaginoides*, Carr. ; *L. Hickii*, Watson) présentant deux files de rameaux diamétralement opposées.

Reste la question de l'origine proprement dite des dépressions ulodendroïdes. Je pense qu'il faut se rallier à l'explication indiquée par M. Watson, et considérer que la chute des rameaux, soit naturelle, soit artificielle par fracture de la roche, résulte des phénomènes de putréfaction intense qui ont accompagné la fossilisation dans les schistes et les grès de la presque totalité des troncs houillers.

Dans l'échantillon examiné, la cicatrice ulodendroïde *saillante* était entièrement recouverte d'une croûte charbonneuse assez épaisse, formant un bourrelet sur les bords de la cicatrice. Elle paraît en outre constituée par une série de cônes emboîtés, c'est-à-dire qu'il y existe une série de surfaces grossièrement striées d'un décollement facile. Cette orientation de l'argile incrustante souligne la disposition des faisceaux vasculaires, c'est-à-dire a été produite par elle. Il n'y a là rien qui doive nous étonner si nous connaissons les faits qui montrent combien délicat a été l'enrobage des végétaux houillers par les sédiments argileux. La convergence rapide des faisceaux vasculaires à la base de la cicatrice raméale prédisposait vraisemblablement à un détachement facile. Il se peut également que ces tissus se soient comportés de façon spéciale à la putréfaction : l'existence de la croûte charbonneuse sur la saillie ulodendroïde porte à le supposer.

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

FONDS BONAPARTE.

*Rapport de la Commission chargée de proposer pour l'année 1908
la répartition des subventions.*

(Cette Commission, qui comprend le prince Roland Bonaparte comme membre de droit, se compose de MM. H. Becquerel, président; Bouquet de la Grye, Cailletet, Armand Gautier, Deslandres, Le Chatelier; Darboux, rapporteur.)

La Commission nommée par l'Académie pour lui faire des propositions de subvention, à attribuer sur le fonds Bonaparte pour 1908, n'a pas eu à étudier moins de 107 demandes distinctes, se rapportant aux sujets les plus variés. Il est vrai que quelques-unes d'entre elles ont été présentées après le délai réglementaire, fixé au 1^{er} mai par l'Académie. Pour cette première attribution des subventions, la Commission n'a pas voulu se montrer trop rigoureuse; mais elle estime qu'il conviendra de rappeler aux concurrents, pour les années suivantes, que leurs demandes doivent être présentées avant le 1^{er} janvier, qu'il est de leur intérêt même de se soumettre à cette règle, afin que la Commission ait tout le temps nécessaire pour faire son travail et pour recueillir auprès des personnes les plus compétentes, au besoin auprès d'eux-mêmes, les renseignements ou les explications qu'elle pourrait juger indispensables.

La Commission a donc examiné sans aucune exception les 107 demandes dont elle était saisie; elle n'a pas tardé à reconnaître que plusieurs d'entre elles avaient été formulées, sans même que leurs auteurs se fussent rendu compte des conditions, pourtant bien précises, attachées à l'attribution des subventions.

Si, parmi eux, il en est qui n'ont pas craint de demander pour leurs travaux la totalité de l'annuité, d'autres ont réclamé des encouragements inférieurs au minimum que le donateur lui-même avait fixé.

Une grande latitude avait été laissée aux concurrents pour le libellé et la rédaction de leurs demandes. Pourtant, il tombe sous le sens que ces demandes, réclamant l'appui de l'Académie pour une recherche scientifique, devaient par cela même faire connaître avec précision la nature et le but de cette

recherche, ainsi que l'état actuel de la Science sur la question déterminée dont l'auteur voulait faire avancer la solution. Quelques-uns des concurrents se sont conformés à cette règle si simple; la plupart, il faut bien le dire, nous ont présenté leurs propositions sous la forme la plus incomplète et la plus défectueuse. Réclamer un appui pour des recherches sur les moteurs, sans rien préciser, laisser le choix à la Commission entre différents projets de recherche qu'on se déclare prêt à entreprendre suivant ses indications; élaborer un programme indéfini d'études, sur les hélices aériennes par exemple, en indiquant que la réalisation de ce programme aura lieu dans les limites de la subvention accordée, ce ne sont pas les meilleurs moyens pour obtenir la subvention désirée.

Ces critiques si sérieuses ne sont malheureusement pas les seules que nous ayons à formuler. Confiants sans doute dans l'unité de l'Institut, quelques-uns des concurrents nous ont demandé de leur venir en aide pour des études qui sortent entièrement du cadre de l'Académie. L'un d'eux voudrait être subventionné pour un glossaire étymologique du nord de la France; d'autres, très méritants et très honorablement connus du reste, sollicitent des subventions pour des fouilles et des recherches archéologiques, qui seraient plutôt du ressort de l'Académie des Inscriptions. Il va sans dire qu'à l'unanimité votre Commission a décidé de rejeter ces propositions.

D'autres demandes, visant des recherches de Médecine, de Chirurgie ou de Biologie générale, ne pouvaient évidemment être écartées par cette fin de non-recevoir. Quelques-unes étaient très dignes d'examen, mais ici votre Commission s'est souvenue qu'il existe une institution, récemment fondée sur l'initiative de M. le sénateur Audiffred, la *Caisse des Recherches scientifiques*, institution disposant de ressources considérables dont la plus grosse part (plus de 100 000^{fr}) est réservée exclusivement aux études biologiques. C'est donc à elle, nous a-t-il paru, que les médecins doivent s'adresser en premier lieu.

Il est un autre principe qui nous a guidés dans nos comparaisons. Si quelques-unes des demandes que nous avons à examiner émanent de travailleurs sans attache officielle, il faut reconnaître que, chez nous comme dans les autres pays, la plupart des chercheurs sont pourvus d'une chaire ou attachés à des titres divers à un établissement d'enseignement. Ces établissements et ces chaires n'ont pas tous la même dotation. Quelques-uns ont des ressources plus considérables. Il y a là des inégalités dont il nous a paru équitable de tenir compte. C'est ainsi que, si nous avons accueilli trois demandes présentées par des membres de la Faculté des Sciences, nous en avons

réserve trois autres émanant de la même Faculté, non parce qu'elles étaient moins dignes de sympathie, mais parce que nous avons pensé que la Faculté elle-même pourrait leur donner satisfaction grâce aux fonds Commercey qui mettent à sa disposition dès cette année une somme considérable, dégagée à peu près de toute charge et de toute affectation.

Nous parlions tout à l'heure des demandes formulées par les travailleurs libres de toute attache. C'est à elles surtout que sont allées nos sympathies et il nous aurait été agréable d'encourager d'une manière toute particulière l'une au moins des propositions relatives à l'aviation, à l'aéronautique, à l'automobilisme, ces sciences vraiment modernes qui se partagent à la fois la faveur du public et des savants. Nous avons soumis les 15 demandes de cette catégorie à la Commission d'Aéronautique que l'Académie a instituée et qui examine chaque mois avec une attention si scrupuleuse toutes les Communications relatives à cet objet; à notre grand regret, et pour diverses raisons, aucune de ces 15 demandes n'a pu être retenue.

Après ces remarques générales destinées, si elles sont approuvées par l'Académie, à fixer la jurisprudence de la Commission et à éclairer les concurrents des années suivantes, nous en arrivons aux propositions précises que la Commission a décidé de formuler cette année.

Elle vous propose d'accorder 10 subventions ainsi réparties:

1^o Une subvention de 2000^{fr} à M. L. Blaringhem, chargé d'un cours de Biologie agricole à la Sorbonne.

Cette subvention lui permettra de continuer ses importantes études sur la variation des espèces et sur les procédés expérimentaux de création d'espèces végétales nouvelles.

La valeur de ces recherches est attestée par plusieurs de nos Confrères, MM. Van Tieghem, A. Giard, par d'autres encore; ils estiment non seulement qu'elles ont un grand intérêt théorique, mais encore qu'elles auront d'importantes applications pratiques. Rappelons à ce sujet que le cours professé à la Sorbonne par M. Blaringhem a été créé sur l'initiative et grâce à une subvention de l'Union des Brasseurs de France.

2^o Une subvention de 2000^{fr} à M. Billard, agrégé, docteur ès sciences, préparateur au P. C. N., pour poursuivre les recherches sur les animaux de la classe des Hydroides, groupe qu'il étudie depuis 8 années, et en particulier pour aller examiner sur place la collection Lamouroux conservée à la Faculté des Sciences de Caen, ainsi que les collections analogues constituées en Angleterre. Cette demande est appuyée par MM. Giard, Perrier, Bouvier.

3° Une subvention de 2000^{fr} à M. Estanave, docteur ès sciences, attaché au Secrétariat de la Faculté des Sciences, pour lui fournir les moyens de continuer ses recherches sur le relief en projection à vision directe, recherches qui lui ont déjà valu plus d'une récompense. M. Lippmann, qui le recommande chaudement, rappelle que M. Estanave a déjà présenté à l'Exposition de Milan une série d'épreuves stéréoscopiques obtenues à l'aide du procédé Yves perfectionné par lui. Notre Confrère attache un prix tout particulier à l'application que M. Estanave a faite de ces principes à la radiographie. M. Estanave a pu lui montrer la radiographie d'une boucle en fil de fer donnant un excellent relief. Cette application mérite d'être poursuivie, car elle est évidemment de nature à accroître notablement l'utilité et la portée des méthodes de radiographie.

4° Une subvention de 2500^{fr} à MM. Fabry et Buisson, tous deux professeurs à la Faculté des Sciences de Marseille, pour leur permettre de poursuivre les recherches commencées depuis plusieurs années et qui les ont conduits à des résultats de réelle portée : établissement d'un système de repères de longueurs d'onde, précis et sans doute définitif, nouvelles propriétés de l'arc au Fer, construction du spectre du Fer, etc. La subvention leur serait accordée :

a. Pour acheter un réseau plan indispensable, celui qu'ils possèdent étant insuffisant et ne réfléchissant pas l'ultra-violet ;

b. Pour l'acquisition d'un miroir concave de grand diamètre, en métal, devant être associé à un beau réseau de Rowland possédé par leur laboratoire ;

c. Pour une étude approfondie des différences entre les longueurs d'ondes des raies du spectre solaire et de celles de l'arc électrique. Deux miroirs plans de bonne qualité seraient nécessaires.

5° Une subvention de 5000^{fr} à M. Gonnessiat, directeur de l'Observatoire d'Alger, pour munir l'instrument méridien d'un micromètre à vis entraînée et à enregistrement automatique de Gautier, avec chronographe imprimant. Les premiers résultats obtenus avec ce nouvel instrument, à l'Observatoire de Paris, sous le regretté M. Loewy, ont été tellement remarquables que le directeur actuel, M. Baillaud, n'a pas hésité à accueillir l'idée d'une entente entre les divers Observatoires français pour la formation d'un catalogue de haute précision. L'intérêt de ces recherches n'est pas douteux et la réalisation d'un tel projet ferait le plus grand honneur à l'Astronomie française. L'Académie, qui avait accueilli cette demande avec grande faveur et l'avait présentée à la Commission des fonds Debrousse, a dû, à regret, la retirer

devant l'insuffisance des ressources de cette fondation, et pour faire une place légitime aux demandes des autres Académies.

6° Une subvention de 2000^{fr} à M. Loisel, docteur ès sciences, météorogiste à l'Observatoire de Juvisy, pour lui permettre de poursuivre d'une manière continue des observations actinométriques, afin d'arriver à la détermination des quantités diurnes, mensuelles, annuelles, d'énergie solaire reçues à l'Observatoire de Juvisy. Des observations suivies de ce genre, entreprises en plusieurs stations, conduiraient sans nul doute à des résultats d'un grand intérêt pour la Physique du globe.

7° Une subvention de 2000^{fr} à M. Dongier, chef du service de la climatologie et des instruments au Bureau central météorologique. M. Dongier désire entreprendre des études simultanées sur la pluie et le potentiel atmosphérique. Ces observations exigent l'établissement de dispositifs nouveaux et l'acquisition d'appareils qui ne font pas partie du matériel ordinaire de la Météorologie.

8° Une subvention de 2500^{fr} à M. Perot, physicien à l'Observatoire de Meudon, pour lui permettre d'entreprendre l'étude spectroscopique de la lumière émise par le Soleil à l'aide des phénomènes interférentiels produits par les lames argentées. L'étude systématique ainsi conduite mettra en évidence les causes, connues ou inconnues, qui peuvent modifier la longueur d'onde : vitesse radiale, pression, champ magnétique, etc.

9° Une subvention de 2000^{fr} à M. Matignon, le professeur nouvellement nommé au Collège de France. M. Matignon désire effectuer des déterminations de chaleurs spécifiques à température élevée, dans le but de connaître exactement les variations des chaleurs de réaction. Peu de travaux ont été faits dans cette direction si intéressante pour la Thermochimie et, d'autre part, les déterminations de ce genre exigent l'emploi d'appareils en platine d'un prix élevé.

10° Une subvention de 3000^{fr} au P. Colin, Correspondant de l'Académie, directeur de l'Observatoire de Tananarive, pour la publication d'une Carte de l'Imerina Sud, qui a été levée avec la collaboration du P. Rollet. Cette Carte reposera sur une triangulation exécutée à l'aide d'une subvention accordée antérieurement par le Bureau des Longitudes.

Le P. Colin demandait une subvention plus importante, 8000^{fr} à 10000^{fr}, en vue non seulement de construire cette Carte, mais encore de publier dix années d'observations faites de 1894 à 1904 à l'Observatoire de Tananarive. La Commission a eu le regret de ne pouvoir accorder cette subvention. Elle estime que son rôle, pas plus que celui de l'Académie, ne peut

être de suppléer à l'insuffisance des ressources des services et des établissements. C'est en se plaçant à ce point de vue qu'elle a dû écarter deux demandes qui lui avaient été adressées pour construire ou pour développer l'outillage de deux observatoires situés dans deux de nos départements.

En résumé, la Commission propose d'accorder :

- 1° 2000^{fr} à M. L. Blaringhem ;
- 2° 2000^{fr} à M. L. Billard ;
- 3° 2000^{fr} à M. Estanave ;
- 4° 2500^{fr} à MM. Fabry et Buisson ;
- 5° 5000^{fr} à M. Gonnessiat ;
- 6° 2000^{fr} à M. Loisel ;
- 7° 2000^{fr} à M. Dongier ;
- 8° 2500^{fr} à M. Perot ;
- 9° 2000^{fr} à M. Matignon ;
- 10° 3000^{fr} au P. Colin ;

et de rappeler, à tous les bénéficiaires, les conditions auxquelles ils devront se conformer pour justifier la confiance de l'Académie et remplir les intentions élevées qui ont guidé notre Confrère, le prince Roland Bonaparte, lorsqu'il nous a confié la mission de répartir sa libéralité.

Les conclusions de ce Rapport sont adoptées par l'Académie.

La séance est levée à 5 heures et demie.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 15 JUIN 1908.

Leçons sur les théories générales de l'Analyse, par RENÉ BAIRE; t. II : *Variables complexes. Applications géométriques*. Paris, Gauthier-Villars, 1908; 1 vol. in-8°.

Isonolyse, résolution générale des équations, par L. MIRINNY; fasc. 2. Paris, Marquet, 1908; 1 fasc. in-12.

Formule relative à une condition de stabilité des automobiles et spécialement des

autobus. Oscillations diverses, par GEORGES MARIÉ. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1907; 1 fasc. in-8°.

Les oscillations du matériel dues au matériel lui-même et les grandes vitesses des chemins de fer, par GEORGES MARIÉ. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1907; 1 fasc. in-4°.

Note complémentaire sur les oscillations du matériel dues aux dénivellations de la voie, par GEORGES MARIÉ. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1908; 1 fasc. in-8°.

La nouvelle Géologie à Biarritz, par P.-W. STUART-MENTEATH; 2^e Partie. Biarritz, 1908; 1 fasc. in-8°.

Mission Bel au Congo français, avec une Carte dans le texte. (Extr. du *Bull. de la Soc. de Géographie*, n° 3, mars 1908.) Paris, Masson et C^{ie}; 1 fasc. in-8°.

Gisements miniers du bassin du Niari et projet de chemin de fer de Brazzaville à l'Océan, Conférence de M. JEAN-MARC BEL. (Extr. du *Bull. de la Soc. des Études coloniales et maritimes*, mars 1908.) Tonnerre; 1 fasc. in-4°.

Projet de chemin de fer et mise en valeur des gisements miniers du Congo français, par M. JEAN-MARC BEL. (Extr. de la *Quinzaine coloniale*, numéro du 10 avril 1908.) Paris; 1 fasc. in-8°.

Variations du « Solanum Commersoni » et du « Solanum Maglia », par M. LABERGIE. Paris, Librairie agricole de la Maison rustique, 1908; 1 fasc. in-8°.

Anatomie du corselet et histolyse des muscles vibrateurs, après le vol nuptial, chez la reine de la Fourmi (Lasius niger), par CHARLES JANET; texte et planches. Limoges, Ducourtieux et Gout, 1907; 1 vol et 1 fasc. in-8°.

Bulletin du Conseil supérieur de Statistique; n° 10. Compte rendu de la Session de 1905. Documents préparatoires à la Session de 1908. Paris, Imprimerie nationale, 1908; 1 fasc. in-8°.

Précis analytique des travaux de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Rouen, pendant l'année 1906-1907. Rouen, Gagniard; Paris, A. Picard, 1908; 1 vol. in-8°.

Annales de l'Observatoire royal de Belgique; nouvelle série : *Annales astronomiques*, t. X. Bruxelles, Hayez, 1907; 1 vol. in-4°.

Transactions of the Royal Society of Edinburgh; t. XLVI, part I, session 1907-1908. Édimbourg, 1908; 1 vol. in-4°.

The Institution of Mechanical Engineers. Proceedings, 1907, parts 3-4. Londres, 1908; 1 vol. in-8°.

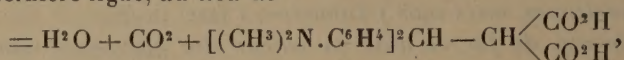
Boletín del Cuerpo de Ingenieros de Minas del Perú : N° 56. *El problema de la irrigacion del valle de Ica*, por CARLOS-W. SUTTON. — N° 57. *Una inspeccion de los yacimientos de estaño de Bolivia y una exploracion por el mismo metal en el Perú*, por EDUARDO-A.-L. DE ROMAÑA. Lima, 1907-1908; 2 fasc. in-8°.

ERRATA.

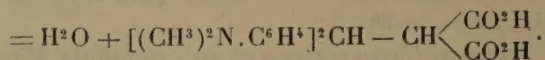
(Séance du 18 mai 1908.)

Note de M. R. Fosse, Sur la constitution des combinaisons du tétraméthyldiaminobenzhydrol avec quelques dérivés méthyléniques :

Page 1042, dernière ligne, *au lieu de*



lisez



(Séance du 15 juin 1908.)

Note de M. A. de Gramont, Sur les raies ultimes des métalloïdes : tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore :

Page 1263, ligne 5, *au lieu de* 0,1 microfarad, *lisez* 0,01 microfarad.

(Séance du 9 juin 1908.)

Note de M. Auric, Sur le développement en fraction continue d'un nombre algébrique :

Page 1204, dernière ligne, *ajouter* : La fin de la démonstration demanderait à être développée et précisée en tenant compte des degrés d'infinitude des racines. Cette démonstration fera l'objet d'un Mémoire au *Bulletin de la Société mathématique*.

FIN DU TOME CENT-QUARANTE-SIXIÈME.